

SÉRIE A, N° 1845

N° D'ORDRE :

2712

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

L. HERMAN

1^{re} THÈSE. — SPECTRE D'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen.

14 FÉV. 1939

MM. DARMOIS *Président.*

CABANNES..... } *Examineurs.*
VAVON..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1845

N° D'ORDRE :

2712

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

L. HERMAN

1^{re} THÈSE. — SPECTRE D'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Février 1939 devant la Commission d'examen.

MM. DARMOIS *Président.*

CABANNES { *Examineurs.*

VAVON }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	RABAUD.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS T	Chimie organique.
N.....	Chimie générale.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie minérale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
		M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK,

SPECTRE D'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE

Par L. HERMAN

INTRODUCTION

L'objet de ce travail a été l'étude de l'absorption très faible de l'oxygène dans le spectre visible et ultra-violet. Dans ce but, j'ai mis au point un dispositif comportant une cuve d'absorption de 100 m. de long et un spectrographe de type « prisme-objectif » à miroir incliné.

Dans le spectre visible, les bandes de Janssen ont été retrouvées. Les mesures des coefficients d'absorption ont permis de vérifier la variation de ces coefficients comme le carré de la pression.

Ces mesures ont permis, en outre, d'estimer l'importance de cette absorption dans l'air atmosphérique. La comparaison des photographies du spectre du soleil couchant prises soit à l'Observatoire de Lyon, soit à l'Observatoire du Mont-Blanc, montre leur analogie.

Dans le spectre ultra-violet, de nouvelles bandes de Herzberg ont pu être observées vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à 3 000 Å environ. Les mesures des coefficients d'absorption d'une couche de 100 m d'oxygène sous une pression d'une trentaine d'atmosphères conduit à la conclusion que cette absorption n'a pratiquement pas d'influence sur la limitation du spectre solaire.

L'observation de la variation d'aspect du spectre avec la pression fournit une preuve expérimentale de l'indépendance

des bandes de Herzberg (O_2) et des bandes triples de l'oxygène comprimé ($(O_2)_2$). Pour ces dernières, on a trouvé une structure assez compliquée.

On discute le spectre de l'oxygène comprimé comme étant dû à la molécule $(O_2)_2$. L'examen des variations des constantes de la formule de Van der Waals a montré, pour l'oxygène, des particularités qui s'accordent de façon satisfaisante avec l'hypothèse d'un équilibre entre les molécules (O_2) et les molécules polymérisées $(O_2)_2$.

Un essai a été tenté pour trouver une interprétation commune concernant les spectres des polymères O_2 , O_3 et $(O_2)_2$. La combinaison linéaire des niveaux électroniques de O_2 s'applique aux bandes visibles de $(O_2)_2$ (Ellis et Kneser); il semble en être de même pour O_2 et O_3 . Les bandes triples de l'oxygène comprimé permettent d'autre part de mettre en évidence une fréquence de vibration voisine de celle de O_3 .

Historique. — Janssen, en étudiant le spectre d'absorption de l'oxygène à l'aide d'un tube d'absorption de 60 m. de longueur a pu mettre en évidence pour la première fois, l'existence de deux systèmes de bandes dans le visible, qui ne se comportent pas de la même façon quand la pression varie : l'intensité de l'un des systèmes varie suivant la loi de Beer, c'est-à-dire proportionnellement à la pression, alors que l'intensité de l'autre système varie comme le carré de la pression. Janssen aurait poussé la vérification jusqu'à une pression de 100 kg./cm² (1) et aurait observé ces bandes visuellement, dans le spectre du soleil couchant (2). Il a trouvé que deux de ces bandes, non résolubles, se plaçaient, dans le spectre, au voisinage de la bande atmosphérique α et de la raie D, une troisième se trouvant dans le bleu. Janssen a comparé ses résultats avec ceux obtenus par Olszewski (3) pour l'oxygène liquide. Par extrapolation jusqu'à des densités voisines de celles de l'oxygène liquide il aurait obtenu des valeurs de l'absorption du même ordre de grandeur. Ce

résultat, retrouvé récemment par Shalow et Steiner pour la bande 6300 Å (4), paraît toutefois invraisemblable pour l'ensemble des bandes pour des raisons que nous développerons plus loin.

Egeroff a repris le dispositif de Janssen et a retrouvé les bandes A et B mais pas la bande α pour une pression de 6 kg./cm². Il a retrouvé toutes ces bandes, dans l'atmosphère, entre l'observatoire de Paris et le Mont-Valérien, soit sur une distance de 10 km. (5).

Liveing et Dewar ont observé ensuite de nouvelles bandes dans l'oxygène comprimé et liquide (6). Plus récemment Shaver (7), Mac Lennan, Smith et Wilhelm (8) d'une part, Ellis et Kneser (9) d'autre part, ont repris l'étude du spectre d'absorption de l'oxygène liquide et ont donné de nouvelles interprétations. En particulier Ellis et Kneser ont proposé une interprétation commune pour les bandes de O₂ et (O₂)₂ dans le visible et l'ultra-violet proche.

Enfin, Shalow et Steiner (4) et Guillien (10) ont apporté de nouvelles données quantitatives sur l'oxygène comprimé et liquide.

Entre 2400 et 3000 Å un système de bandes interdites a été récemment trouvé par Herzberg (11). Ce système se superpose à un système de bandes triples dû à la molécule (O₂)₂ (12). L'interprétation de ces bandes est encore incertaine.

CHAPITRE PREMIER

Dispositif expérimental.

Cuve d'absorption. — Le spectre d'absorption de l'oxygène comportant la superposition de deux systèmes de bandes dont l'intensité varie, pour l'une, comme le carré de la pression, et, pour l'autre, comme la pression — on voit que la densité optique D sera de la forme $D = k_1 p^2 + k_2 p + k_3$ (1). p étant la pression, k_1 , k_2 les coefficients d'absorption et k_3 un terme correctif relatif aux poussières ou impuretés contenues dans le tube. Pour avoir la structure relative aux bandes de Herzberg on a avantage à opérer sous de faibles pressions pour lesquelles l'intensité de ces bandes est prépondérante.

Si on diminue la pression, la valeur de D décroît très rapidement à cause des valeurs très faibles de k_2 . Pour combler cette difficulté nous avons utilisé un tube de très grande longueur comme cuve d'absorption. On pouvait ainsi observer aussi bien les bandes de Herzberg assez loin vers les grandes longueurs d'onde que l'absorption relative aux fortes pressions. Avec une pression d'une quinzaine de kg./cm^2 on avait ainsi les bandes que Finkelbourg et Steiner ont observé avec une pression de 600 kg./cm^2 .

La relation (1) indique en outre une méthode permettant de mesurer à la fois les trois constantes k_1 , k_2 , k_3 par simple variation de la pression. La parabole déterminant D en fonctions de p permet de déduire les effets relatifs aux diverses absorptions.

La cuve est constituée par des tronçons de tubes d'acier

de 5 m. de long. Le diamètre intérieur de ces tubes était de 80 mm. environ. Pour assurer un alignement correct on a opéré de la façon suivante : on a formé à partir d'une source de petites dimensions un faisceau parallèle à l'aide d'un objectif. Les tubes de 5 m. étaient ensuite posés de façon à être concentriques avec le faisceau lumineux. Une fois correctement placé, chaque tube était soudé au précédent par

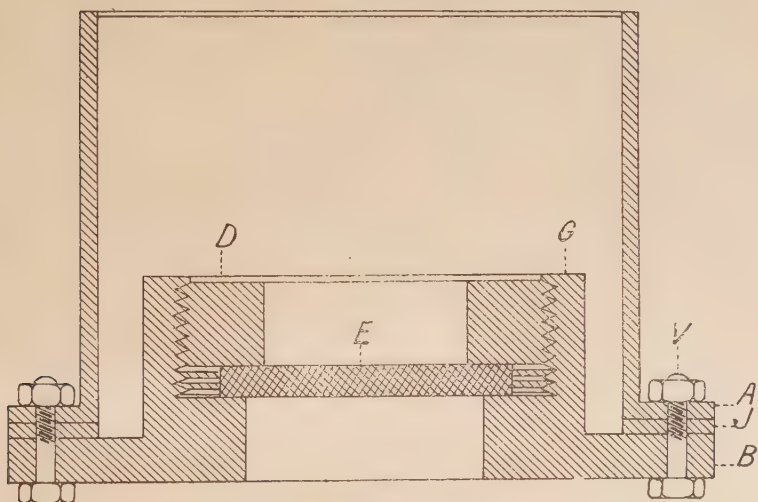


Fig. 1.

une soudure autogène. L'ensemble repose sur des supports en bois lui assurant une bonne stabilité latérale. Cette stabilité est en effet la seule qui importe. Il est arrivé que le tout ait glissé des supports et il était assez pénible de le remettre en place. La longueur totale était de 100 m. Vu cette longueur, l'ensemble présentait une souplesse qui permettait de parfaire le centrage en décalant légèrement les supports. La cuve a été éprouvée à la pression de 30 kg./cm². Les tubes ayant servi à la construction étant usagés, on n'a pu utiliser toute la résistance garantie par la fabrication.

L'épreuve a été effectuée en remplissant le tube avec de l'eau. Par suite on a trouvé une grosse difficulté pour dessécher un tube de cette longueur. Un courant d'air parcourant toute la longueur du tube s'est révélé inefficace. On a essayé ensuite de combiner ce moyen avec un chauffage local. Le tube parcouru par un courant d'air sec était chauffé d'abord à un bout du côté de la rentrée du courant d'air. Le dispositif de chauffage était ensuite déplacé vers la sortie de l'air. Ici encore on a rencontré une grosse difficulté dans le fait que l'eau évaporée distillait vers les parties froides de la cuve du côté de la rentrée. Cette opération a duré plusieurs semaines avant d'aboutir à un résultat satisfaisant. On a parfait le séchage en laissant séjourner l'air sec et comprimé dans la cuve.

Les deux extrémités du tube étaient constituées par des pièces en laiton A formant bague et soudées sur la cuve par brasure (fig. 1). Une autre bague B venait s'appliquer sur celle-ci et était fixée à l'aide de 6 vis à boulons V. Comme joint J on utilisait de la fibre ou du caoutchouc. Cette bague extérieure portait à l'intérieur un tube G de quelques centimètres, fileté, dans lequel se vissait une pièce épaisse en laiton D et servait à appliquer le disque en verre ou en quartz. Le disque E transparent de 5 cm. de diamètre environ et de 12 mm. d'épaisseur fermant la cuve, était fixé sur la bague à l'aide de picéine. La pièce en laiton servait à empêcher le décollage de la fenêtre pendant qu'on vidait le tube. Les disques en quartz fondu n'étaient pas très homogènes. Ils renfermaient des bulles d'air disséminées dans toute la masse; ces bulles entraînaient un manque d'homogénéité du faisceau lumineux. Le tube était vidé à l'aide d'une pompe rotative simple à huile. Il fallait pomper plusieurs heures pour avoir un vide médiocre (quelques millimètres). La cuve était vidée à une extrémité puis remplie à la même extrémité. C'est à l'autre bout que l'on mesurait les pressions à l'aide d'un manomètre à mercure pour les pressions

faibles, d'un manomètre métallique préalablement étalonné pour les fortes pressions. Pour avoir une précision suffisante dans les lectures des fortes pressions on utilisait trois manomètres : de 0 à 2 kg./cm², de 0 à 5 kg./cm² et un troisième de 0 à 30 kg./cm².

L'utilisation d'une telle longueur ne va pas sans difficultés. Le volume de la cuve ayant 500 litres environ on était amené à utiliser chaque fois de grandes quantités d'oxygène (jusqu'à 15 m³ et plus). Les bouteilles commercia-

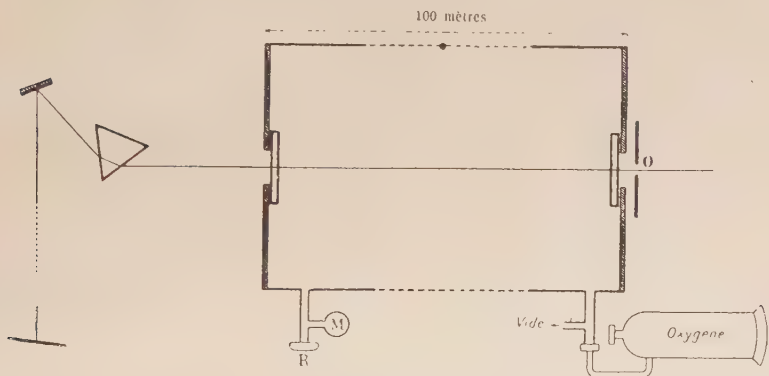


Fig. 2. — Schéma du montage.

les qu'on utilisaient étant fournies sous une pression de 150 kg./cm², le gaz, dans la cuve, se trouvait fortement détendu et refroidi et entraînait par la suite un manque d'homogénéité du gaz dans la cuve. Il était souvent nécessaire d'attendre plusieurs heures avant que le gaz devienne transparent : au début il était, en effet, complètement opaque. Même lorsque visuellement la source semblait bien uniforme à travers la cuve, le gaz n'était souvent pas suffisamment homogène ce que l'on reconnaissait par le fait que l'éclairement augmentait avec le temps. Un autre inconvénient qui rendait les mesures délicates était le fait que le tube rempli, surtout à des pressions élevées, se déformait et

entraînait par la suite une diaphragmation différente du faisceau. Etant donné toutes ces difficultés on arrivait rarement à avoir un spectre bien uniforme dans le sens des raies, ce qui limitait la précision des mesures quantitatives.

Les pressions limites utilisées étaient de 1 à 30 kg./cm².

Source. — Comme source de rayonnement nous avons utilisé une lampe à incandescence alimentée sous bas voltage (2 à 4 volts). Le filament était orienté verticalement. Le diamètre apparent dans le sens de l'étalement du spectre était faible et il n'y avait pas utilité à diaphragmer le faisceau. En effet, la lentille du collimateur (de l'appareil dispersif) avait toujours une distance focale inférieure au mètre; le diamètre du filament étant de l'ordre du dixième de millimètre, l'image du filament avait une largeur voisine du millième de millimètre. Ce qui gênait bien plus était l'aberration appelée « Coma » qui pouvait entraîner une augmentation sensible de la largeur de l'image.

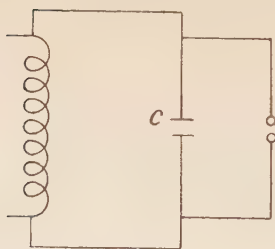


Fig. 3

Pour assurer la constance de la lampe on a utilisé un pont de Ribaud destiné à maintenir le régime de la lampe constant (13).

Le spectre de comparaison était fourni par une étincelle condensée. Une bobine de Ruhmkorff alimentée en courant alternatif sous 125 volts et 3 ampères dans le primaire, fournissait à la sortie environ 30.000 volts. Le circuit oscillant ne comportait pas de self. Une capacité C de 3 millièmes de microfarad environ était placée en dérivation sur le secondaire de la bobine (fig. 3). Les électrodes en fer doux fournissaient une source de comparaison aussi bien dans le spectre visible que dans l'ultra-violet. Le temps de pose était

de l'ordre de 1 minute à une distance de 100 m. avec le prisme objectif.

Prisme — Objectif à miroir incliné. — Lorsque, comme c'est le cas dans nos expériences, la source se présente sous un diamètre apparent très faible, l'emploi d'un spectrographe à fente se révèle superflu. L'image de la source est assez petite pour ne pas limiter le pouvoir de résolution de l'appareil. Le spectre étant formé d'images punctiformes, il en résulte une difficulté considérable d'étude lorsque l'on veut enregistrer le spectre au microphotomètre, en particulier pour les études quantitatives. Pour un déplacement extrêmement petit du cliché, on peut avoir de très grosses erreurs. On peut remédier à cet inconvénient en élargissant ultérieurement le spectre. A cet effet, on agrandit le cliché original en déplaçant le négatif ou le positif, mais, par ce procédé on peut obtenir de fausses raies résultant des défauts du cliché original (trous d'aiguilles et poussières) qu'on ne peut éliminer que par l'examen d'un grand nombre de spectres identiques. Il semble préférable d'obtenir cet élargissement directement sur le cliché original par emploi de l'astigmatisme. Cet astigmatisme peut être obtenu par l'inclinaison de l'objectif comme dans le dispositif de M. Chalonge (15), étudié par Couder (14). C'est un procédé analogue que nous avons utilisé pour l'étude directe des bandes de l'oxygène dans la basse atmosphère. Nous avons préféré pour pouvoir faire varier plus facilement, la dispersion et la région spectrale étudiée, obtenir l'astigmatisme à l'aide d'un miroir sphérique incliné employé comme objectif, miroir qui présente en outre l'avantage d'être rigoureusement achromatique.

Cette méthode entraîne une diminution de l'éclairement sur la plaque par suite de l'étalement en hauteur du spectre, toutefois, ceci n'est pas un inconvénient sérieux car la lumi-

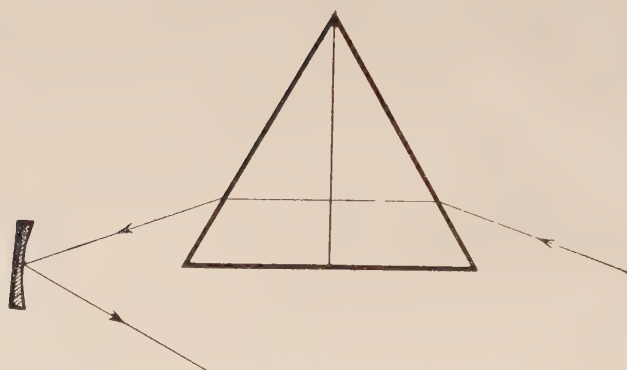


Fig. 4.

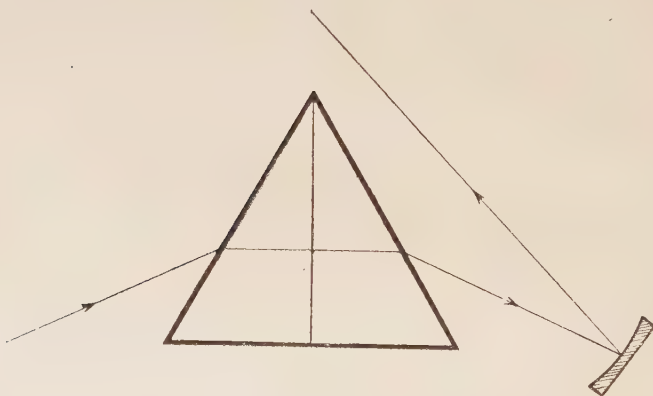


Fig. 5.

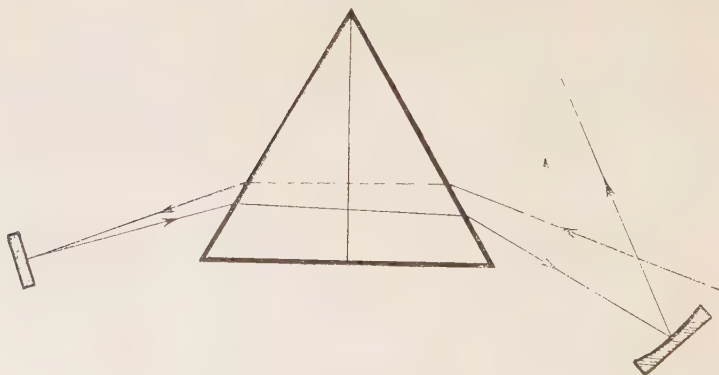


Fig. 6.

nosité de ces appareils à prisme-objectif est considérablement plus grande que celle des appareils à fente.

Dispositif optique. — Le spectrographe décrit ici a été utilisé dans l'ultra-violet. La dispersion est obtenue par un prisme de Cornu ; le prisme est d'abord réglé au minimum de déviation pour la longueur d'onde moyenne. Les faisceaux sortant du prisme tombent sur un miroir de-verre métallisé par une projection de platine. Lorsqu'on incline le miroir d'un angle α , le faisceau dévie d'un angle 2α , ce qui permet de ne pas être gêné par le prisme, même pour une inclinaison du miroir de l'ordre de 15° à 20° . Après réflexion sur le miroir, on peut faire revenir le faisceau soit vers la base du prisme (fig. 4), soit vers son sommet (fig. 5). On peut passer du cas 1 au cas 2 soit en tournant le prisme, soit en tournant le miroir. Lorsqu'on tourne le prisme, le sens de la dispersion change ; par exemple : dans le cas de la figure 4, on passe du rouge au violet en se déplaçant de droite à gauche, mais, dans le cas de la figure 5, on passe du rouge au violet en se déplaçant de gauche à droite.

Dans le premier cas, quand on va vers les longueurs d'onde décroissantes, les angles faits par le faisceau émergent avec l'axe du miroir augmentent ainsi que les longueurs des focales : on a donc une concentration de lumière vers les grandes longueurs d'onde. Dans le second cas, au contraire, on a une concentration de lumière vers les courtes longueurs d'onde. On peut ainsi, suivant le problème considéré, faire varier la concentration apparente dans le spectre. Nous avons essayé, en outre, le dispositif de la figure 6, dans lequel le faisceau traverse deux fois le prisme, après réflexion sur un miroir plan. Ici, le réglage est pénible et la biréfringence est gênante.

Lorsqu'on passe d'une région spectrale à une autre, il suffit de régler le prisme au minimum de déviation et de tourner la chambre, solidaire du miroir, autour de l'axe de

ce dernier. L'inclinaison de la plaque ainsi que sa distance du miroir restent fixes.

Description du spectrographe. — Le bâti du spectrographe est en fonte, et repose sur trois vis calantes. La chambre se compose d'un soufflet de 20 cm. de longueur et de deux tubes en cuivre couissant l'un dans l'autre (diamètre 10 cm.), permettant un grand tirage : on peut ainsi varier la distance focale de 50 cm. à 1 m. suivant la dispersion ou la luminosité désirée (fig. 7). La chambre repose sur un fer en U pouvant



Fig. 7.

tourner autour de l'axe vertical du miroir d'un angle qui peut atteindre 150° environ. Le miroir est placé dans une monture de lentille. Cette monture est appliquée, au moyen d'un ressort à boudin, sur trois vis dont les pointes se trouvent approximativement dans un plan vertical. Il est important de ne pas serrer le miroir dans sa monture, parce qu'il subit très facilement des déformations. Le prisme et le miroir sont supportés par deux petites plates-formes. Celle du miroir peut tourner solidairement avec la chambre ou indépendamment de celle-ci. Au-dessus de la plate-forme qui supporte le prisme ; on peut fixer une lunette pour repérer exactement la direction du faisceau incident.

Métallisation des miroirs. — Elle est faite par projection cathodique de platine dans l'air raréfié (1/50 mm. Hg). On redresse le courant. En régime permanent, la chute de tension aux bornes de la cloche est de 400 volts, le courant de

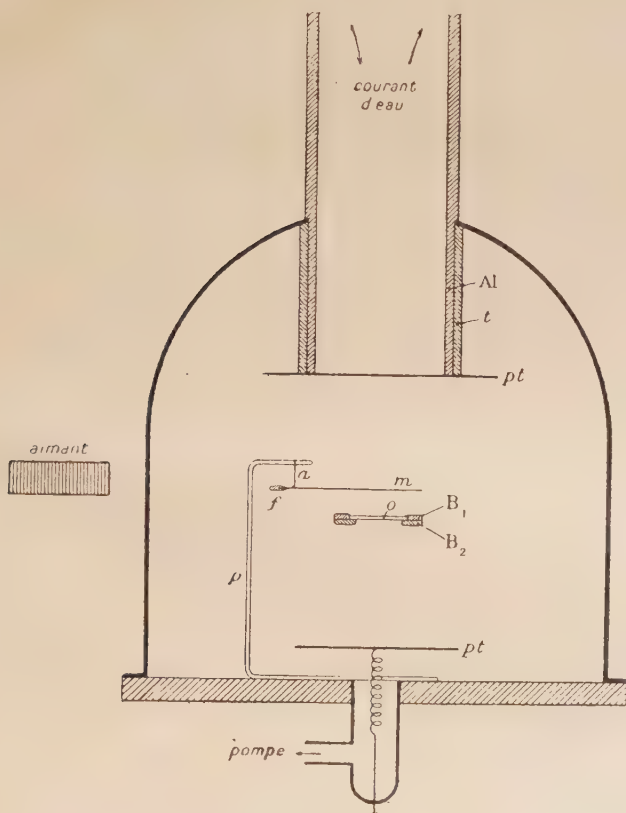


Fig. 8.

20 mA (environ 1 mA/cm²). La cathode est refroidie par un courant d'eau. Une pompe à huile Cenco Hywrac suffit pour vider la cloche en 1/4 d'heure. La lentille à métalliser O a été placée entre deux anneaux B₁ et B₂ de diamètre légèrement

supérieur (B_1) et légèrement inférieur (B_2) au diamètre de la lentille (fig. 8). Au début, la projection se fait très lentement, ce qui est dû très probablement aux gaz et impuretés absorbés : la cathode s'échauffe et est dégazée par un genre d'étuvage. Pour protéger la surface du miroir à métalliser, on a utilisé le dispositif de protection suivant : une feuille de mica m est suspendue à un fil sans torsion a et est équilibrée par un petit ruban de fer doux f . L'ensemble fer-mica, suspendu par son centre de gravité, peut tourner autour du fil. La feuille de mica peut ainsi masquer la surface à métalliser pendant le temps voulu. Le fil est suspendu à une potence en verre et l'équipage mobile peut être dirigé de l'extérieur de la cloche au moyen d'un aimant permanent. L'aimant peut être enlevé, après qu'on a provoqué la rotation, pour ne pas dévier le faisceau électronique. La cathode est formée par une feuille mince de platine de 85 mm. de diamètre. L'anode est également en platine. Les pièces métalliques de raccord sont protégées par des feuilles d'aluminium recouvertes de tubes de verre. L'objet à platiniser est à 8 cm. environ de la cathode. La marche de l'opération est la suivante : on vide la cloche pendant 1/4 d'heure, on projette, avec la lentille masquée, pendant 1 heure, on démasque, et l'on projette pendant 2 heures. Pour éviter des taches blanches (trous) sur la surface métallique, dues aux poussières qui peuvent se déposer au cours des manipulations, on peut faire la projection de bas en haut, en mettant l'écran de mica en dessous de la lentille.

Le spectre du fer (planche Ie) a été obtenu avec un miroir de 1 m. de distance focale, de 25 mm. d'ouverture, dont l'axe fait un angle de 20° avec le rayon moyen du faisceau incident, et qui est placé, par rapport au prisme, dans la position indiquée par la figure 4.

Microphotomètre.

Pour étudier nos clichés nous avons à notre disposition trois types différents de microphotomètres :

1° Le microphotomètre visuel de Fabry et Buisson qui élimine les opérations d'enregistrement.

2° Le microphotomètre enregistreur à cellule photoélectrique de J. F. Thovert fonctionnant avec amplificateur et oscillographe (16). Il a l'avantage (comme l'appareil précédent) de permettre les mesures directes des densités optiques des clichés. Toutefois, la proportionnalité entre la déviation du spot de l'oscillographe et la densité optique n'est assurée que dans des limites assez étroites.

3° Le microphotomètre enregistreur de Koch à cellules photoélectriques et électromètre dont les déviations sont, dans certaines limites seulement, proportionnelles aux éclairagements.

Nous avons comparé les deux microphotomètres enregistreurs au microphotomètre visuel. Dans ce but, nous avons copié un coin photométrique sur plaque « gradua » et nous avons examiné la plaque ainsi obtenue, successivement avec les trois appareils. Sur la courbe de la figure 10 nous avons porté en ordonnées, les déviations du microphotomètre J. F. Thovert, et, en abscisses, les lectures des densités au microphotomètre de Fabry et Buisson.

Entre les densités 0,7 et 1,5, on a une partie approximativement rectiligne mais, au delà, la saturation commence. Les mesures des densités faites avec cet appareil exigent donc une connaissance précise de l'intervalle où il y a proportionnalité entre la densité et le courant, intervalle que l'on peut déplacer vers les faibles ou les grandes densités en modifiant le réglage de l'amplificateur.

Pour le microphotomètre de Koch on a pris la précaution d'éliminer toute lumière diffusée par la plaque. Il semblerait

a priori que la mesure des densités optiques à l'aide de cellules photoélectriques doit nécessairement s'effectuer en lumière monochromatique. Or, si nous appelons Φ le flux tombant sur la cellule, on a $\Phi = C \int_0^\infty b_\lambda \tau_\lambda d\lambda$, où C est un facteur de proportionnalité, b_λ la brillance monochromatique

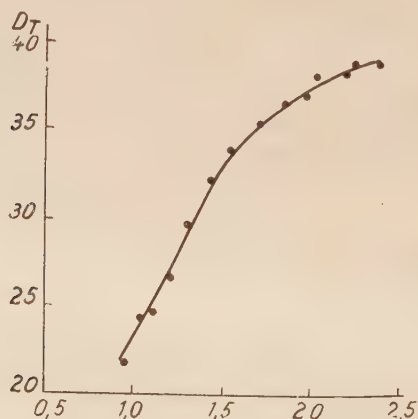


Fig. 9.

D_F&B

de la source, et τ_λ le facteur de transmission de la plaque pour la longueur d'onde λ .

Le courant émis par la cellule lorsqu'elle reçoit le flux Φ est $I = C \int_0^\infty b_\lambda \tau_\lambda S_\lambda d\lambda$, S_λ étant la sensibilité de l'ensemble « cellule, appareils de mesure du courant ».

Si le rayonnement est monochromatique $\Phi = C b_\lambda \tau_\lambda$, par suite, $I = \Phi S_\lambda$. Dans le cas où on admet toutes les longueurs d'onde, on a :

$$\frac{I}{\Phi} = \frac{\int_0^\infty b_\lambda \tau_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty b_\lambda \tau_\lambda d\lambda} = S.$$

Cette quantité sera constante si la gélatine impressionnée est assimilable à un écran neutre; en effet, dans ce cas, si τ_λ est le facteur de transmission d'un point de la plaque, le facteur de transmission d'un autre point sera $\tau'_\lambda = k\tau_\lambda$; le facteur k étant indépendant de λ il en résulte que S sera le

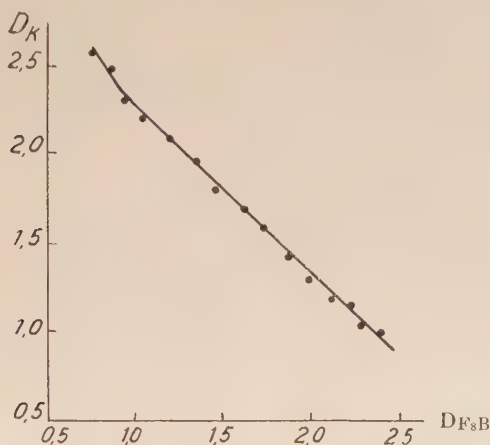


Fig. 10.

même en tous les points de la plaque et que, par suite, l'indication de l'appareil sera proportionnel à Φ .

Sur la figure 10 nous avons porté en ordonnées les logarithmes des déviations lues au microphotomètre de Koch et en abscisses les densités lues au microphotomètre de Fabry et Buisson. Les points se placent bien sur une droite pour les densités comprises entre 1 et 2,5. Le facteur de proportionnalité est 1, c'est-à-dire que les différences de densités lues au microphotomètre de Koch et à celui de Fabry et Buisson sont égales. Au-dessous de la densité 1, la proportionnalité n'est pas vérifiée. Il est évident que les régions où les indications des microphotomètres sont proportionnelles aux densités ou aux éclaircissements seront les plus commodes. Toutefois les

mesures en photométrie photographique s'effectuent le plus souvent par interpolation, et on peut accepter les régions courbes des figures 9 et 10.

Méthode photométrique. — Pour mesurer les coefficients d'absorption on a utilisé la méthode bien connue de photométrie photographique. Sur une plaque, on avait le spectre d'absorption de la cuve remplie de gaz ; à ce spectre était juxtaposé celui de la cuve vidée. La plaque était alors graduée à l'aide de grilles ou d'échelons. Pour éviter que la plaque séjourne trop longtemps dans la galerie souterraine humide, on était contraint d'étalonner la plaque au laboratoire à l'aide d'une source auxiliaire. De toute façon, on utilisait des temps de pose voisins de ceux utilisés pour photographier le spectre d'absorption. Le rapport de ces temps de pose n'a pas dépassé 10.

CHAPITRE II

Bandes du spectre visible et de l'ultraviolet proche. Longueurs d'onde.

Le tableau I ci-contre donne les longueurs d'onde des bandes observées, comparées avec celles de Salow et Steiner et celles de Guillien. Pour les fortes pressions la bande $6\,299\text{ \AA}$ se confond avec la bande atmosphérique α . On constate que lorsqu'on passe du gaz au liquide il n'y a pas d'écart systématique quant à la position des bandes dans le spectre, la quatrième colonne met en évidence des écarts sensiblement constants et correspondent à la fréquence de vibrations des atomes de la molécule. Cette fréquence a pour valeur $1\,430\text{ cm.}^{-1}$ environ pour le passage $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$. Il est à remarquer que cette fréquence est sensiblement double de 710 cm.^{-1} , fréquence la plus basse de la molécule d'ozone. Comme nous le verrons plus loin (p. 60) les bandes triples de l'oxygène comprimé ($2\,400\text{--}3\,000\text{ \AA}$) permettent également de mettre en évidence la fréquence 720 cm.^{-1} environ.

A la pression de 0 à 13 kg./cm^2 on obtient nettement les trois bandes de Janssen : $6\,290$, $5\,770$, $4\,774\text{ \AA}$, la bande B très intense, ainsi que les bandes $5\,325$, $4\,470$, $3\,806\text{ \AA}$ (la dernière ne figure pas sur l'enregistrement) (figure 17). En sur-exposant des plaques Ilford hypersensitives j'ai obtenu également la bande A.

La bande $6\,290\text{ \AA}$ s'élargit très rapidement lorsque la pression croît; aussi recouvre-t-elle la bande α avant que cette

dernière n'apparaisse nettement. Néanmoins, on peut mettre en évidence cette bande α en comparant l'enregistrement du spectre de l'oxygène comprimé à celui du soleil couchant. La variation de l'intensité de la bande 6 290 Å avec le carré de la pression doit être modifiée par la présence de la bande α , car cette dernière semble obéir à la loi Lambert-Beer.

Les bandes les plus fortes de l'oxygène comprimé sont encore visibles à 3 atm. Pour des pressions inférieures la bande B subsiste seule.

TABLEAU I

λ en Å Herman faibles pressions	λ en Å Guillien liquide	ν moyen	$\Delta\nu$	Passage
A B 6 290 α 5 770 5 325 — — 4 774 4 470 — — 3 805 3 606 3 435 (3 277-3 260)	6 290 5 769 5 325 4 950 4 632 4 773 4 472 4 211 3 974 3 808 3 612 —	15 894 17 327 18 774 20 196 21 564 20 942 22 360 23 741 25 156 26 263 27 654 29 104	 1 433 1 447 1 422 1 368 1 418 1 381 1 415 1 391 1 450	 $2^3\Sigma \rightarrow 2^1\Delta$ $2^3\Sigma \rightarrow 1\Delta + 1\Sigma$ $2^3\Sigma \rightarrow 2^1\Sigma$

Coefficients d'absorption dans le visible.

Nous avons mesuré les coefficients d'absorption des trois bandes les plus intenses du spectre visible. Ce sont les bandes 6 290, 5 774 et 4 770 Å relatives à l'oxygène comprimé.

Les coefficients d'absorption k_1 utilisés sont définis par

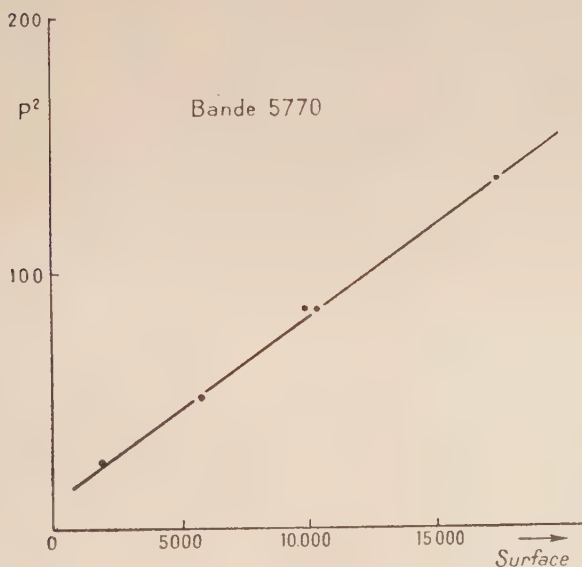


Fig. 11.

$\log I_0/I = k_1 d$, I_0 étant l'intensité du rayonnement incident, I , celle transmise; d est l'épaisseur de la couche absorbante. Nous avons vérifié quantitativement que l'absorption varie proportionnellement au carré de la pression (Janssen). Pour cela nous avons évalué la surface des courbes obtenues (pour chaque pression) en portant en abscisses les longueurs d'onde et en ordonnées les densités optiques de

100 m. d'oxygène. Sur le graphique 11 on a porté en ordonnées les carrés des pressions et en abscisses les surfaces relatives à la bande $5\,770\text{ Å}$. Les points correspondants s'alignent sur une droite.

Pour une bande donnée, la constante k_1 est donc une fonction de la forme $k_1 = kp^2$, p étant la pression et k une constante pour une longueur d'onde donnée. On a donc $\log I_0/I = kp^2d$.

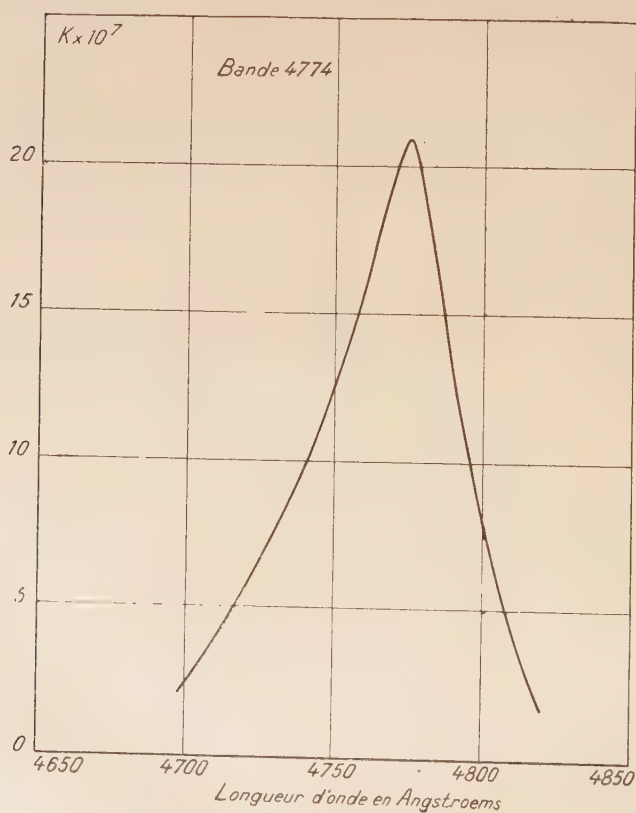


Fig. 12.

TABLEAU II

λ	$K \cdot 10^5$	λ	$K \cdot 10^5$	λ	$K \cdot 10^5$
4 700	0,003	5 670	0,009	6 242	0,008
4 720	0,006	5 680	0,009	6 250	0,010
4 730	0,007	5 690	0,0093	6 260	0,013
4 740	0,010	5 700	0,016	6 270	0,015
4 750	0,011	5 710	0,018	6 280	0,016
4 760	0,016	5 720	0,021	6 290	0,017
4 770	0,020	5 730	0,024	6 300	0,016
4 774	0,021	5 740	0,028	6 310	0,015
4 780	0,018	5 750	0,031	6 320	0,014
4 790	0,013	5 770	0,035	6 330	0,012
4 800	0,009	5 780	0,032	6 340	0,010
4 810	0,004	5 790	0,027		
4 820	0,002	5 800	0,021		
		5 810	0,016		
		5 820	0,013		
		5 830	0,008		

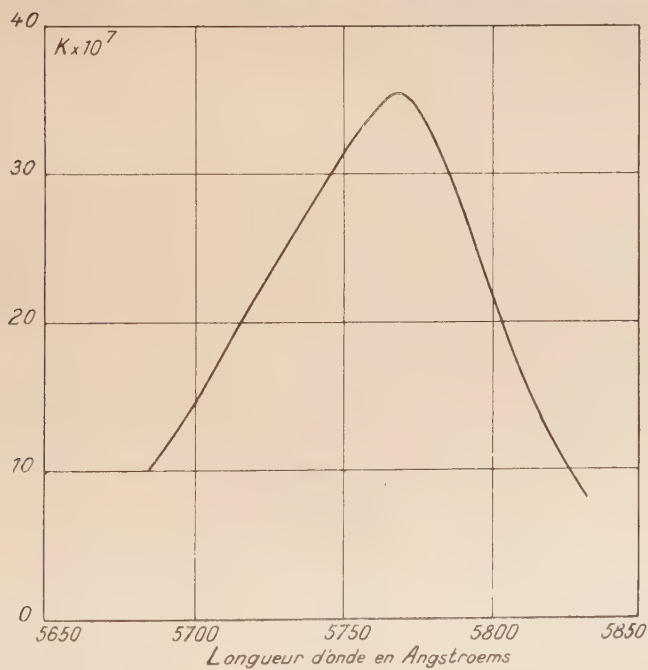


Fig. 13.

Nous exprimerons k en cm.^{-1} mégabaryes $^{-2}$. Le tableau II indique les valeurs de $k \times 10^5$ à l'intérieur de chacune des bandes. Ces valeurs correspondant à 1 km. d'oxygène pur à la pression atmosphérique à la température de 10°C .

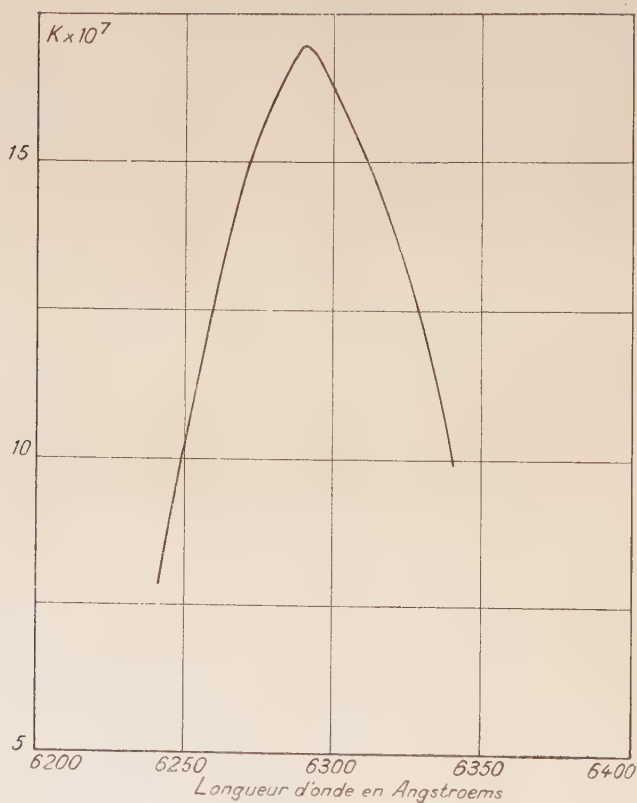


Fig. 14.

Les valeurs maxima de k sont $0,021 \cdot 10^{-5}$, $0,035 \cdot 10^{-5}$ et $0,017 \cdot 10^{-5}$ pour les trois bandes. Salow et Steiner ont obtenu des valeurs sensiblement deux fois plus petites en mesurant ces coefficients pour la pression de 120 kg./cm^2 . Les graphi-

ques 12, 13, 14, indiquent pour les trois bandes citées la forme et la dégradation. On voit que les bandes $4\,774\text{ \AA}$ et $5\,770\text{ \AA}$ sont dégradées vers le violet alors que $6\,290\text{ \AA}$ est légèrement dégradée vers le rouge.

Bandes ultra-violettes.

Avec le dispositif comportant le tube de 100 m. de long nous avons pu explorer le spectre d'absorption jusqu'à la pression de 10 kg./cm^2 .

L'absorption notable due à l'épaisseur de la couche nous a permis d'augmenter le nombre des bandes de Herzberg et de les analyser. Nous avons pu les enregistrer au microphotomètre jusqu'à $2\,800\text{ \AA}$ et mesurer les têtes de bandes ainsi que les valeurs $B_0 - B'$ d'après la variation de distance des raies dans la bande au voisinage de la tête, en admettant $B_0 = 1,438$.

Nous donnons dans le tableau III les nombres correspondants comparés à ceux de Herzberg :

TABLEAU III

λ Herman	ν	$B_0 - B'$ Herman	$B_0 - B'$ Herzberg	Numéro
2 429	41 157	0,50	0,53	12
2 443	40 921	0,56	0,59	11
2 463,4	40 583	0,65	0,65	10
2 489,1	40 163	0,69	0,70	9
2 519,1	39 685	0,75	0,75	8
2 534,6	39 133	0,81	0,77	7
2 594,0	38 539	0,86	0,81	6
2 637,7	37 900	0,92	0,84	5
2 685,0	37 233	0,98		4
2 737,6	36 518	1,02 ex.		3
2 795,2	35 765	1,05 ex.		2

Pour 2 737,6 et 2 795,2 nous avons adopté les valeurs extrapolées, les mesures directes étant peu précises.

Etant donné que, pour chaque région spectrale, on peut aisément choisir une longueur et une pression convenables, de façon à donner la prépondérance soit à la bande de Herzberg, soit au contraire aux triplets du gaz comprimé, il nous semble raisonnable de supposer qu'on peut étendre les bandes de Herzberg au moins aussi loin que les triplets.

C'est pourquoi nous attribuons le numéro 2 à la bande 2 795,2 Å, les numéros 0 et 1 étant attribués aux bandes qui correspondent à 2 912 et 2 843 Å du système des bandes triples (voir p. 28).

Structure des bandes triples. — Les triplets n'ont pas été résolus jusqu'ici ; or, les enregistrements obtenus semblent

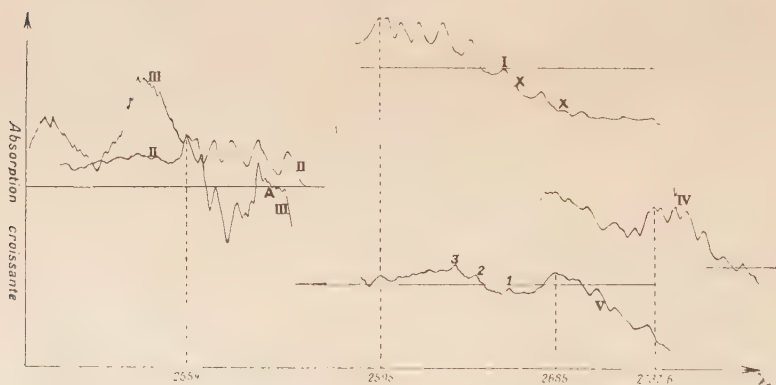


Fig. 15.

bien les résoudre. L'enregistrement IV de la figure 15 correspond à 5 kg./cm² et à la région 2 737 Å ; la ligne pointillée indique la position approximative de la tête de bande de Herzberg dégradée vers le rouge ; on remarque, vers les courtes longueurs d'onde, une structure de même ordre de grandeur qui correspond au spectre caractéristique de l'oxy-

gène comprimé. De même, sur l'enregistrement V ($2\,685\text{ \AA}$ et $7,2\text{ kg./cm}^2$) on voit, vers les petites longueurs d'onde, des raies marquées, 1, 2, 3 qui forment nettement une bande. Si l'on pouvait résoudre ces bandes d'une manière plus précise, on aurait des renseignements intéressants sur la nature de la molécule qui provoque cette absorption.

Indépendance des deux bandes. — Comme nous le verrons ultérieurement, le système des bandes de Herzberg et celui des bandes triples sont dus à des molécules différentes. Nous avons cherché si ces deux systèmes sont indépendants en examinant les variations du spectre d'absorption avec la pression. Lorsque la pression croît, le système des bandes triples augmente rapidement d'intensité. La structure des bandes de Herzberg s'efface de plus en plus par l'effet de la pression (planche I *d*). Pour une longueur donnée on peut choisir la pression telle que les systèmes, quoique superposés, soient assez nets pour que l'on puisse les comparer.

C'est ainsi que sur les enregistrements I et II qui représentent les bandes $2\,554$ et $2\,595\text{ \AA}$ nous voyons la branche unique (Q?) résolue, dont l'intensité est prédominante pour une pression de $2,2\text{ kg./cm}^2$, alors que, sur l'enregistrement III, correspondant à la même région mais à une pression de $9,2\text{ kg./cm}^2$, ce sont les trois composantes de l'oxygène comprimé qui l'emportent en intensité (la forte structure correspond à la bande de Herzberg). Le maximum A ne correspond pas à la bande de Herzberg, il ne peut pas davantage être interprété comme correspondant au maximum d'intensité d'une raie dans une bande car il correspond plutôt à un fond continu, en outre, ce maximum ne coïncide pas avec la même raie dans différentes bandes.

Ces deux systèmes semblent donc être tout à fait indépendants. Nous avons examiné d'autre part, pour la bande $2\,685\text{ \AA}$, si la structure des maxima de l'oxygène comprimé pouvait être considérée comme représentant la branche P

ou R d'une bande dont la bande de Herzberg serait la branche Q; le résultat est négatif.

Coefficients d'absorption. — Etant donné que les bandes de l'oxygène vers $2\,650\text{ \AA}$ étaient aisément décelables en basse atmosphère sur une faible distance, j'ai pensé intéressant d'étendre au laboratoire l'étude de ces bandes jusqu'au delà de la limite du spectre solaire.

J'ai étudié quantitativement l'absorption de l'oxygène contenu dans un tube de 100 m. de longueur décrit précédemment. La pression utilisée était de $27,7\text{ kg./cm}^2$. La graduation des plaques photographiques était faite à l'aide d'un échelon absorbant de quartz platiné placé sur la fente d'un spectrographe auxiliaire à optique de quartz.

Dans ces conditions on constate que le système de bandes à structure triple s'étend vers les grandes longueurs d'onde jusqu'au delà de $3\,000\text{ \AA}$. Le tableau IV indique les longueurs d'onde des nouvelles bandes ainsi mises en évidence.

TABLEAU IV. — *Bandes observées.*

λ en $\text{\AA}$	λ en $\text{\AA}$
2 832	2 904
2 842	2 913
2 855	2 924

Il y a en outre une bande très faible diffuse comprise entre $2\,990$ et $3\,017\text{ \AA}$. Enfin, l'absorption s'étend jusqu'à environ $3\,050\text{ \AA}$. L'enregistrement de la figure 16 illustre ce résultat.

Le tableau V donne les densités optiques D de 100 m. d'oxygène à 18° C. sous une pression de $27,7\text{ kg./cm}^2$.

TABLEAU V

λ	D	λ	D	λ	D
2 820	0,58	2 870	0,40	2 940	0,13
25	0,48	80	0,24	52	0,12
32	0,52	86	0,19	60	0,08
39	0,49	95	0,14	66	0,10
42	0,54	2 904	0,17	2 980	0,03
52	0,49	8	0,15		
55	0,50	13	0,17	3 050	0,02
60	0,50	20	0,15		(environ)
2 864	0,48	2 924	0,19		

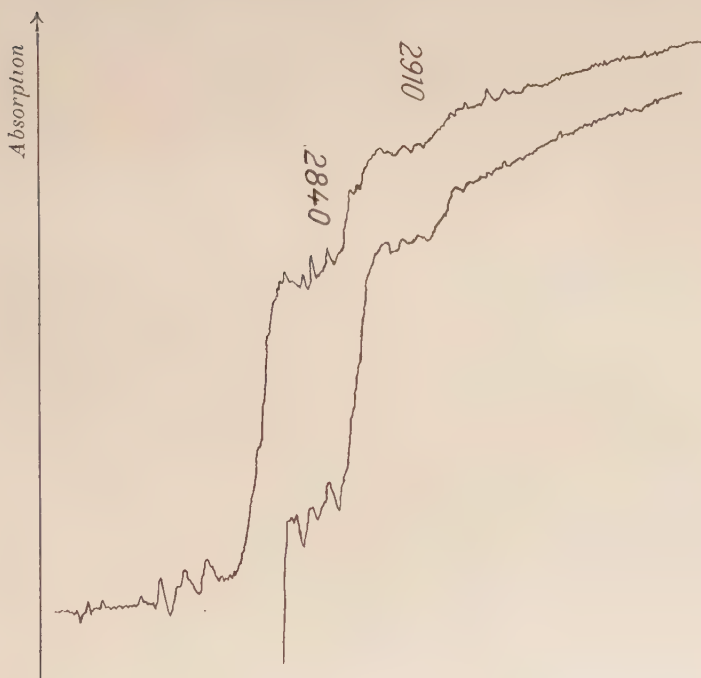


Fig. 16.

On a retranché des valeurs observées les densités optiques provenant de la diffusion moléculaire, qu'il est facile de calculer.

CHAPITRE III

Absorption atmosphérique. Spectre visible.

Janssen a annoncé qu'il avait observé visuellement les bandes 6 290, 5 770 et 4 774 Å dans le spectre du Soleil couchant (17). J'ai photographié celui-ci avec le spectrographe

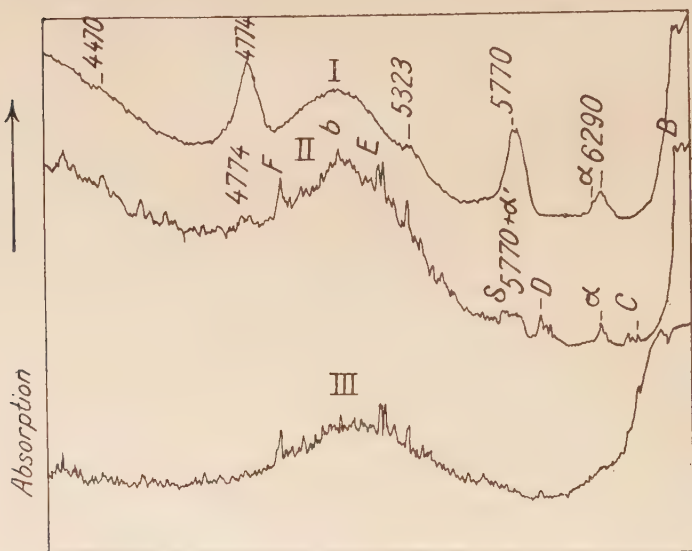


Fig. 17.

utilisé pour étudier le spectre de l'oxygène. La comparaison directe des clichés (fig. 17) montre en effet une analogie nette entre les deux spectres, analogie qui se voit également sur les enregistrements reproduits ci-dessus. La bande α est beau-

coup plus nette dans le spectre solaire que dans le tube d'absorption et recouvre en partie la bande $6\,290\text{ \AA}$, très diffuse. La bande $5\,770\text{ \AA}$ est aussi recouverte par les bandes δ ($5\,780\text{--}5\,670$) de la vapeur d'eau et α' ($5\,830\text{--}5\,790$) de l'oxygène. Mais le maximum de la première est nettement décalé vers les petites longueurs d'onde, tandis que la seconde, toujours plus faible que α , n'a pas une intensité suffisante pour expliquer la forte large bande obscure dans le spectre du soleil couchant. Malgré ces superpositions, la présence des bandes $6\,290\text{ \AA}$ et $5\,774\text{ \AA}$ est donc très probable dans le spectre du Soleil à l'horizon.

Enfin, la bande $4\,774\text{ \AA}$ se retrouve aussi nettement dans le spectre du Soleil couchant. Elle a d'ailleurs été déjà dessinée mais non identifiée par Angström.

C'est la plus caractéristique des trois, car on ne connaît pas d'autres bandes telluriques dans la même région.

La planche reproduit un spectre du Soleil couchant obtenu à l'Observatoire de Lyon en 1935.

Nous avons également essayé d'obtenir une photographie du Soleil bas sur l'horizon à l'Observatoire du Mont-Blanc (altitude = $4\,372\text{ m.}$). La planche Ib reproduit un des spectres ainsi obtenus. Le temps étant peu favorable on n'a pas pu prolonger le séjour et obtenir les clichés qu'on espérait.

Données quantitatives.— Les valeurs de k du tableau II permettent le calcul des densités optiques de l'oxygène atmosphérique pour différentes distances zénithales en supposant que l'influence de la température est négligeable. Les densités ainsi obtenues sont faibles pour les petites distances zénithales. Dans le cas du Soleil couchant les bandes précédentes peuvent avoir des intensités notables, surtout lorsqu'elles sont observées d'un endroit élevé permettant de viser au-dessous de l'horizon. Dans le cas de la basse atmosphère le calcul est plus sûr, la température de l'air étant voisine de celle à laquelle ont été faites les mesures. On trouve ainsi pour la

bande $5\,770\text{ \AA}$ une densité maximum de 0,003 pour l'oxygène contenu dans 20 km. d'air à la pression atmosphérique.

Absorption de l'oxygène atmosphérique à la limite du spectre solaire.

On sait depuis le travail de Fabry et Buisson que la limitation du spectre solaire ultraviolet est due à la forte bande d'absorption de l'ozone qui s'étend de $2\,200$ à $3\,000\text{ \AA}$ environ (19). Ces mêmes auteurs ont, plus tard, mis en évidence, dans la basse atmosphère, une absorption continue croissant rapidement au-dessous de $2\,800\text{ \AA}$ et qui n'est pas due à l'ozone. Cette absorption a été attribuée à l'oxygène (20). Ces derniers résultats sont basés sur les mesures de Buisson, Jausseran et Rouard (21). Nous avons cherché à retrouver cette absorption sélective directement dans la basse atmosphère.

L'expérience a été montée à l'Observatoire de Lyon. La source lumineuse est un tube à hydrogène, fournissant un spectre continu. Le spectrographe à optique de quartz, disposé en prisme objectif, est à 180 m. de la source. Pour éviter d'avoir un spectre filiforme, on rend l'objectif astigmatique en l'inclinant sur l'axe du faisceau ; chaque raie donne ainsi sur la plaque une droite focale. Le spectre de comparaison est fourni par une lampe à vapeur de mercure Westinghouse, en verre Correx, transparente dans l'ultra-violet. Les clichés obtenus sur plaques « Fulgur », sont développés à l'hydroquinone et à la soude.

Un système de 10 bandes, dégradées vers le rouge, a été trouvé entre $2\,800$ et $2\,400\text{ \AA}$, où il se superpose à l'absorption continue. Avec la faible dispersion utilisée, ces bandes présentent l'aspect de canelures blanches sans arête nette.

Les mesures de longueurs d'onde sont donc peu précises. Les longueurs d'onde trouvées pour 8 d'entre elles sont :

2 430 Å	2 520 Å
2 444 Å	2 555 Å
2 464 Å	2 595 Å
2 490 Å	vers 2 640 Å

On voit encore vers les grandes longueurs d'onde deux bandes plus faibles, qui n'ont pu être mesurées.

A la même époque MM. Chalonge et Vassy ont effectué des mesures analogues avec leur prisme-objectif (18).

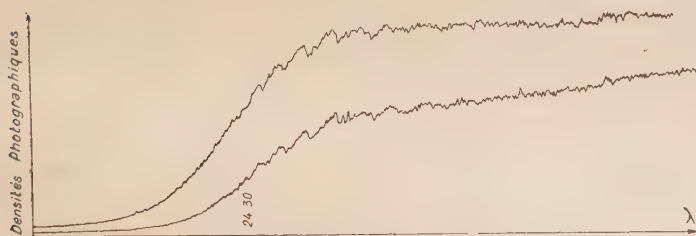


Fig. 18.

La figure 18 montre l'enregistrement au microphotomètre de M. J. F. Thovert de ces bandes photographiées à la distance de 180 m. à l'Observatoire de Lyon.

La planche I c reproduit un spectre ainsi obtenu. Les bandes elles-mêmes étant assez faibles, nous avons pu néanmoins en faire un examen plus aisé en opérant comme suit. On a pris un positif sur plaque à fort contraste. De ce positif on a fait un autre négatif sur une autre plaque également à fort contraste. En répétant l'opération plusieurs fois on arrive à exagérer les bandes le moins marquées et même à mesurer

leur position avec plus de facilité. Le spectre reproduit (planche I *a*) correspond à deux opérations décrites ci-dessus. D'ailleurs on ne peut répéter cette « amplification photographique » un nombre de fois trop grand (4 ou 5 fois au plus) par suite de la superposition des imperfections de toutes les plaques manipulées. Si on veut pousser plus loin cette méthode, il est nécessaire d'examiner soigneusement à la lumière rouge du laboratoire la plaque utilisée et de choisir la partie de la plaque présentant le moins de défauts.

Données quantitatives. — Pour tirer une conclusion sur la contribution de l'oxygène dans la limitation du spectre solaire, il faut connaître la loi de variation du coefficient d'absorption en fonction de la pression et de la température. On sait que (voir p. 22) pour les pressions élevées, les coefficients croissent à peu près proportionnellement au carré de la pression. En admettant que cette loi s'applique jusqu'aux faibles pressions existant dans l'atmosphère on trouve que la contribution apportée par l'oxygène (densité de l'ordre de quelques centièmes) à l'affaiblissement du rayonnement solaire entre 2800 et 3000 Å est pratiquement négligeable, même pour les grandes distances zénitales.

Mais l'extrapolation précédente n'est certainement pas correcte car la loi de proportionnalité au carré de la pression ne peut pas s'appliquer aux pressions faibles. Elle suppose en effet :

1° que la température n'a pas d'effet sur l'intensité de l'absorption ;

2° que les gaz étrangers (N_2) n'ont aucune influence sur cette absorption ;

3° que les bandes de Herzberg, pour lesquelles les coefficients d'absorption ne sont pas proportionnels au carré de la pression, jouent un rôle négligeable. Or, l'influence des gaz

étrangers est certaine (22) et l'intensité des bandes de Herzberg devient prépondérante pour les faibles pressions.

En admettant la loi de Beer (encore moins exacte) comme second cas limite, on obtient encore un effet très faible au zénith pour la région voisine de $3\,000\text{ \AA}$. On voit donc que de toute façon l'absorption de l'oxygène ne joue aucun rôle dans la limitation du spectre solaire.

•

CHAPITRE IV

Discussion théorique.

Le niveau inférieur de ces bandes doit être le niveau le plus bas $^3\Sigma$ car les mêmes bandes sont observables avec une forte intensité aux basses températures. Ellis et Kneser ont proposé une interprétation qui explique toutes les bandes connues à l'exception des bandes entre 2 400-3 000 Å aussi bien celles relatives à O_2 que celles correspondant à $(O_2)_2$. La forme générale du niveau est $m^1\Delta + n^1\Sigma + vw$, $m + n \leq 2$ et $v = 0, 1, 2, 3$, $^1\Delta = 7\,930\text{ cm.}^{-1}$ (23), w étant voisin du quantum de vibrations de la molécule normale O_2 ($1\,550\text{ cm.}^{-1}$).

En gros l'accord avec l'expérience est assez bon. Guillien a trouvé pour les bandes 6 290, 4 774 et 3 805 Å de l'oxygène liquide des valeurs qui s'écartent sensiblement de celles d'Ellis (25). Cet écart pourrait provenir uniquement de la bande 6 290 Å dont la mesure est troublée par le voisinage, vers les courtes λ , de la bande α . La bande $26\,262\text{ cm.}^{-1}$ de Guillien s'accorde assez bien avec $^1\Sigma = 13\,121$ (voir H. Spöner. *Molekülspektren* Berlin, Julius Springer 1935). Les mesures de Ellis pour $m = 0$, $n = 2$ semblent nettement trop fortes. La valeur de $^1\Delta = 7\,830\text{ cm.}^{-1}$ calculée à partir de la bande 4 775 semble trop faible. D'ailleurs les bandes sont très larges et la mesure précise des maxima, présente des incertitudes qui ne sont pas incompatibles avec l'interprétation de Ellis.

L'état $^1\Delta$ a été prévu théoriquement par Milliken et Hückel pour l'oxygène (26), d'autre part, de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet proche ; seules existent les bandes résultant de

l'état $^3\Sigma$ et $m^1\Delta + n^1\Sigma + uv$. Par contre, le système de bandes compris entre 3 000 et 2 400 Å ne s'interprète pas de la même façon. On peut toutefois remarquer que la limite de ce système de bande qui converge vers la fréquence correspondant à l'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène en deux atomes O^3P , est voisin de $2^1\Delta + 2^1\Sigma = 42\,000\text{ cm.}^{-1}$. Il est possible que la coïncidence soit fortuite. Suivant Ellis ce cas serait contraire à la théorie ($m + n > 2$).

Ellis a évalué l'énergie de dissociation de la molécule $(O_2)_2$ à partir de la demi largeur de bande. La valeur trouvée est en désaccord avec celle de Lewis (27). Une estimation plus correcte et conforme à la théorie de Franck (courbe d'énergie du niveau supérieur présentant un faible minimum) peut être obtenue en évaluant la distance en cm.^{-1} du maximum vers la limite de la bande vers les courtes λ . Guillien a trouvé par la méthode précédente (*loc. cit.*, p. 27) à partir des bandes 6 290, 5 769 et 4 773 Å une largeur de bande de 270 cm.^{-1} . Il en conclut que l'énergie 77 cal./mol. est inférieure à l'énergie de dissociation de 128 cal./mol. en désaccord avec la théorie. En réalité, cette conclusion repose sur une erreur, car 270 cm.^{-1} correspond à 0,034 volt et non à 0,0034 volt. D'ailleurs Ellis a fait une estimation de même nature et qui repose sur une erreur analogue (28). Il semble donc qu'il y ait ici une lacune.

Interprétation comme molécules $(O_2)_2$. — Les mesures quantitatives faites dans l'oxygène liquide et gazeux conduisent à attribuer les bandes dans le visible à la molécule $(O_2)_2$. Ceci résulte d'une part, de la variation de l'absorption comme le carré de la pression, d'autre part de la vérification de la loi d'action de masse pour les mélanges d'oxygène et d'azote. La loi d'action de masse se déduisant de la théorie statistique des gaz on voit que les deux faits expérimentaux ne sont pas réellement différents.

Deux interprétations en apparence différentes ont été pro-

posées pour expliquer l'absorption quantitative. Steiner et Salow admettent qu'il y a absorption au moment du choc entre deux molécules. Il n'y aurait donc pas formation de molécules stables. La vie moyenne d'une molécule serait limitée à la durée du choc entre deux molécules O_2 . En faveur de cette façon de voir on peut mentionner le fait que les bandes visibles correspondent au passage simultané de deux molécules. Ce passage $\Sigma \rightarrow \Delta$, correspondant à $\delta L = 2$, est interdit par la règle de sélection ($\delta L = \pm 1$).

Au moment du choc les deux molécules ont une forte interaction qui pourrait alors rendre possibles les passages « interdits ». Une molécule double à l'état fondamental (non excité) pourrait ne pas satisfaire aux conditions nécessaires à un tel passage. L'absorption comme le carré de la pression s'explique ici, tout naturellement, par le nombre de chocs croissant comme le carré de la concentration moléculaire du gaz simple.

On peut opposer à cette interprétation des bandes les faits suivants : la théorie statistique des réactions par chocs conduit pour une réaction donnée à la relation suivante (29) :

$$Z = A \cdot \delta \cdot \sqrt{T}$$

où T est la température absolue, A une constante, δ la distance à l'intérieur de laquelle il y a action et Z le nombre de chocs.

Dans la réaction $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ par exemple, la distance δ est de l'ordre 10^{-13} cm. Cette distance est inadmissible dans le cas de deux molécules neutres. La courbe de potentiel entre deux molécules O_2 en fonction de la distance, présente un minimum, au voisinage de $3,5 \text{ \AA}$. Pour les distances inférieures, il y a une répulsion qui croît exponentiellement avec la distance. Pour la distance de $1 \text{ \AA}$ l'énergie potentielle de répulsion est plusieurs fois supérieure, en valeur absolue, à la chaleur de dissociation.

La barrière de potentiel se trouve au voisinage de $1 \text{ \AA}$, ce qui est voisin de la distance limite entre les deux molécules.

La bande infra-rouge $12600 \text{ \AA}$ de l'oxygène correspond également au passage interdit $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$. Ici, le passage se rapporte à une seule molécule. Il en est de même des autres bandes atmosphériques de longueur d'ondes supérieure à $6300 \text{ \AA}$. L'interaction de deux molécules n'est donc pas nécessaire pour que le passage ci-dessus puisse avoir lieu.

Guillien, en discutant l'élargissement des bandes atmosphériques A et B pense que cet effet est dû à la rotation des molécules $(O_2)_2$ dont la concentration croît lorsque la température décroît.

Il n'y a pas incompatibilité entre l'interprétation de Ellis et la théorie des molécules polymérisées. La première concerne les passages électroniques et interprète la position des bandes dans le spectre visible et ultraviolet proche, la seconde interprète l'intensité de ces bandes.

On peut dire que l'existence d'un passage double, c'est-à-dire d'une fréquence correspondant à deux composantes de l'énergie électronique, milite en faveur de l'existence d'une molécule polymérisée stable. Dans une molécule simple, la fréquence d'absorption ou d'émission résulte comme on le sait de trois composantes : l'énergie électronique, l'énergie de vibration et l'énergie de rotation. Le quantum absorbé se partage en trois parties bien différentes. Cette distribution est possible grâce à la liaison étroite entre les trois éléments : l'électron et les deux atomes. De même, dans la molécule polymérisée, l'énergie d'un quantum absorbé, se compose de deux énergies électroniques correspondant aux deux molécules simples. La décomposition n'est possible que si les deux molécules sont liées assez étroitement. La probabilité de passage simultané de deux molécules lors de leur choc devrait être considérablement plus faible que celle

correspondant à une molécule isolée ⁽¹⁾. Pourtant les bandes infra-rouges (12610, 10600 Å) de la molécule simple présente des intensités du même ordre de grandeur que les bandes relatives aux passages doubles.

Salow et Steiner extrapolent les valeurs des coefficients d'absorption relatives à la bande 6290 Å jusqu'aux densités voisines de la densité des liquides. En tenant compte de la théorie de Sutherland donnant la variation du diamètre de la molécule avec la température, ils trouvent un bon accord avec les données de Ellis pour l'oxygène liquide. L'accord est probablement apparent. En effet, tout d'abord, la bande 6290 Å n'étant pas simple, l'extrapolation s'en trouvera faussée; d'autre part, la relation du carré de la pression ne s'applique pas pour les très fortes pressions ce qui est illustré par les résultats de Finkenburg et Steiner (1).

Il est enfin très difficile d'admettre un mécanisme analogue de chocs dans un gaz peu comprimé et dans un liquide. La vérification par Guillien de la loi d'action de masse pour les mélanges d'oxygène et d'azote indique l'existence de molécules stables $(O_2)_2$ en équilibre avec les molécules O_2 . Le nombre de chocs, dans une solution, détermine les concentrations des deux espèces de molécules suivant le mécanisme bien connu. Dans le cas d'un mélange de gaz le même mécanisme peut être admis. La loi de Guldberg et Waage régirait les concentrations des molécules simples et polymérisées.

Nous reviendrons en détail plus loin sur l'accord quantitatif qu'il est possible d'obtenir en partant de l'hypothèse d'une molécule stable. On essaiera d'en déduire les écarts observés entre les formules théoriques des équations d'état et les données expérimentales.

(1) L'intensité d'une bande due au passage simultané de deux molécules lors de leur choc serait le produit de la probabilité du passage d'une seule molécule par la possibilité de rencontre des molécules.

Le spectre de l'oxygène comprimé est-il dû à la molécule de Van der Waals ? — La formule de Van der Waals, basée sur la théorie cinétique, tient déjà compte des affinités résiduelles entre molécules chimiquement saturées que l'on admet généralement aujourd'hui. Elle fait intervenir une force d'attraction entre les molécules. Cette force d'attraction est proportionnelle au nombre de molécules attirantes et attirées. Ceci suppose implicitement que la loi d'action ne varie pas avec la densité, et, par conséquent, avec la distance entre les molécules, résultat qui n'est à peu près exact que pour les grandes dilutions. Les théories quantiques examinent l'action de deux molécules voisines, en négligeant, par contre, l'action des molécules éloignées. Il est remarquable que le terme d'attraction $\frac{a}{v^2}$ de Van der Waals soit de la même forme C^6/r^6 fournie par la théorie quantique. Il en résulte, qu'en fin de compte, la relation de Van der Waals s'appliquera encore pour les gaz dilués.

On distingue actuellement 3 sortes de forces d'attraction ou valences secondaires entre les molécules saturées au point de vue chimique, ce sont :

1° L'effet dit de « dispersion » résultant de l'action mutuelle entre les couches électroniques extérieures.

2° L'effet dit d' « orientation » ou « Richteffekt » dû à la rotation des molécules, sensible surtout dans le cas de dipôles et de quadrapôles considérés comme rigides.

3° L'effet dit d' « induction » qui est un effet mixte dû à la fois à la rotation de la molécule et aux mouvements des électrons. En général, pour des distances intermoléculaires relativement faibles c'est l'effet de « dispersion » qui l'emporte.

L'effet d'orientation résulte de la gêne apportée à la rotation d'une molécule par le champ dû aux molécules voisines. La rotation, variant avec la température, il en est de même pour l'effet d'orientation (30). L'énergie due à cet effet étant

proportionnelle à $\frac{\mu^2}{r^3}$ (μ : moment dipolaire, r : distance entre deux molécules voisines); elle est pratiquement nulle pour l'oxygène dont la molécule n'a pas de moment dipolaire appréciable.

L'*effet d'induction* se rapporte aux molécules polarisables dans le champ quasi statistique d'une molécule voisine. Une molécule dipolaire peut induire un moment électrique dans la molécule voisine, qui, elle-même, peut avoir un dipôle ou non. Dans tous les cas, on a une attraction dont la valeur est proportionnelle à $-\frac{\alpha\mu^2}{r^6}$. Ici encore, l'oxygène pur ne doit présenter aucun effet de polarisation induite (31).

L'*effet de dispersion*, signalé pour la première fois par London, résulterait de l'action due aux mouvements électroniques de courte période. Cette action se manifeste pour toutes les molécules, qu'elles aient ou non un moment dipolaire. Cet effet se traduit surtout par une attraction. L'énergie due à cette attraction est de la forme $-k/r^6$, k a la valeur $\frac{3}{4}\alpha^2V$ volt.cm⁶ suivant London et la valeur $7,07 \cdot 10^{-12} \cdot \alpha^{3/2} \cdot \nu^{1/2}$ volt.cm⁶ suivant Slater et Kirwood (32) (33), α étant la polarisabilité de la molécule, V le potentiel correspondant à la fréquence propre dans la formule de dispersion, ν étant le nombre d'électrons sur la couche extérieure de la molécule. La relation de London fournit généralement une valeur inférieure à celle de Slater et Kirwood. Ainsi, pour l'oxygène, on a respectivement pour k $27,2 \cdot 10^{-48}$ et $48,7 \cdot 10^{-48}$. On considère généralement la formule de Slater comme étant en meilleur accord avec l'expérience (34). Il faut souligner que la théorie ci-dessus n'est valable que pour des distances assez grandes (5 à 10 Å); pour les distances inférieures, la relation sera seulement approchée.

Il est évident que l'existence d'une force d'attraction seule conduirait à une absurdité; on est donc amené à supposer l'existence, dans tous les cas, d'une force de répulsion qui,

négligeable pour les grandes distances intermoléculaires, deviendrait prépondérante dans le cas des faibles distances intermoléculaires.

Heitler et London, Suigura ainsi que Slater et Kirwood, ont calculé le potentiel de répulsion pour He. L'accord avec l'expérience est assez bon pour les gaz dilués (Wohl). De même on a calculé l'énergie de répulsion pour l'hydrogène (35). Pour les autres molécules, le calcul est provisoirement inextricable; on est réduit à l'emploi de formules empiriques.

Forces de répulsion. Formules empiriques. — Dans l'équation d'état pour les gaz aux faibles densités, on a $p v / RT = 1 + B/v$. Le second coefficient de viriel peut être calculé à partir de l'énergie de la molécule (36). K. Wohl a cherché une formule empirique de l'énergie de répulsion, de sorte qu'elle donne des coefficients de viriel en accord avec celles fournies par les équations d'état (37). Le potentiel de répulsion ainsi adopté étant de la forme k/r^n (k étant une constante et n un nombre entier bien supérieur à 6), on a pour l'énergie totale :

$$E = -\frac{k}{r^6} + \frac{k_1}{r^n} \quad (1)$$

Pour les grandes distances, le terme de répulsion disparaît pratiquement; par contre, pour les faibles distances, le terme d'attraction devient négligeable. Il faut souligner que la base théorique de cette formule est assez faible, car le terme relatif à la théorie de London (effet de dispersion) n'est tout à fait correct que pour les grandes distances ($5 \text{ \AA}$); d'autre part, la théorie du coefficient de viriel se rapporte aux faibles densités. La formule ci-dessus de l'énergie de deux molécules voisines montre que E est nulle pour r infini, et devient $+\infty$ pour $r = 0$, en passant par une valeur négative pour $dE/dr = 0$. Ce minimum correspond à une

distance de 3 à 4 Å entre les molécules. Pour l'oxygène la distance relative à l'énergie minimum est de 3,5 Å. L'énergie minimum est de 360 cal./mol.

Molécule de Van der Waals. — On sait qu'une molécule ne peut être stable que si l'énergie potentielle entre ses constituants présente un minimum. On aura ici formation de molécules par suite de l'attraction entre molécules saturées, c'est-à-dire polymérisation. Dans le cas de l'oxygène, on aurait donc une molécule polymérisée $(O_2)_2$ ayant une chaleur de dissociation de 360 calories. A partir des données magnétiques sur l'oxygène liquide, G. N. Lewis (27) a conclu à l'existence d'une molécule O_4 et a déterminé sa chaleur de dissociation égale à 128 cal./mol. (soit 0,0055 volt) à partir de la saturation du paramagnétisme quand la température décroît. Quoique la chaleur de dissociation soit faible également dans ce dernier cas, on voit que la valeur fournie par la théorie des équations d'état est environ *trois fois trop grande*.

Proposons-nous de lever cette divergence en choisissant convenablement la puissance du terme de répulsion. Ecrivons l'équation (1) une fois pour r min. et $E(\text{min.}) = 128 \text{ cal./mol.}$ et une seconde fois pour une distance r ($= 3,18 \text{ Å}$) pour laquelle l'énergie E est nulle, on trouve la relation :

$$0,155 = \frac{E_{\text{min.}} \times r_0^6}{k} = \frac{6-n}{n} \left(\frac{n}{6} \right)^{\frac{6}{6-n}} \quad (2)$$

avec $k = 37,10^{-48}$, $r = 3,18 \times 10^{-8} \text{ cm.}$, $E = 128 \text{ cal./mol.}$ La résolution de l'équation (2) fournit la valeur 9,1 pour n . Il est à notre avis tout à fait remarquable que *cette valeur pour n soit très voisine de celle de H et He ($n = 9$)*. Il est très probable que les valeurs de n obtenues à partir du second coefficient de viriel ne conviennent pas pour les fortes pressions (pour l'oxygène, la distance correspondant à l'énergie minimum se rapporte à une pression voisine de

2 600 kg./cm²). Cette méthode de calcul de la puissance n du terme de la répulsion n'est possible que pour les substances pour lesquelles on connaît, par ailleurs, l'énergie de dissociation de la molécule polymérisée.

Il est à remarquer en outre que la forme générale de la répulsion pour les fortes pressions n'est pas donnée par une simple puissance C/r^n , mais sous la forme trouvée pour l'hélium par Heitler, et London et Suigura $x^n \cdot e^{-kx}$ ou sous la forme de Slater et Kirwood $k_1 \cdot e^{-k_2x}$. Le fait de trouver pour l'oxygène la même puissance que pour l'hélium et l'hydrogène militerait en faveur de cette dernière hypothèse.

La valeur de n influe fortement sur la valeur de l'énergie de dissociation, mais influe peu sur la distance moléculaire correspondante ($r_{\min.}$). Ainsi, $r_{\min.}$ passe de 3,5 à 3,6 Å seulement, cependant que l'énergie correspondante diminue de 360 à 128 cal./mol.

On ne peut évidemment faire un parallélisme analogue pour les autres gaz, pour lesquels on connaît les équations d'état, car, à part l'oxygène (et quelques autres substances : No, NO₂, Cd...), on ne connaît pas la chaleur de dissociation à partir des données spectroscopiques.

Polymérisation des molécules et équations d'état. — Les équations d'état simples, comme celle de Van der Waals, ne s'appliquent pas pour les fortes pressions et pour les températures au-dessous de la température critique. Pour accorder les formules avec les expériences, Van Laar admet que b est une fonction du volume. Bridgman obtient un accord en admettant six constantes dans sa formule. Toutes ces formules empiriques ne peuvent évidemment être acceptées sans justification théorique. On peut néanmoins justifier les écarts observés entre les formules du type Van der Waals et les expériences en tenant compte de la polymérisation des molécules, au moins pour les gaz simples. L'existence de ces molécules, même dans le cas des gaz pour lesquels on

n'a pas jusqu'ici trouvé de molécules doubles d'après leurs spectres d'absorption ou d'après leurs propriétés chimiques, semble prouvée par la théorie des valences résiduelles. Comme nous venons de le voir, London ainsi que Slater et Kirwood ont montré que les molécules même non polaires peuvent s'attirer par suite de l'action mutuelle due aux mouvements des électrons (32) (33). A cette force d'attraction se superpose la force de répulsion due aux noyaux. Cette dernière l'emporte pour les faibles distances. Il en résulte que la courbe de l'énergie potentielle en fonction de la distance entre les molécules présente un minimum. A ce minimum correspond une molécule stable. Cette stabilité est évidemment d'autant plus grande que l'énergie de dissociation est plus grande. Le nombre de molécules formées par seconde dépend d'autre part du nombre des chocs, et, par suite, de la pression. A chaque pression, il y a donc un mélange de gaz, formé par les molécules simples et les molécules doubles. Il est aisé de calculer (très approximativement) la concentration de ces constituants en admettant la loi de Van der Waals pour les constituants.

Calcul des constantes dans la formule de Van der Waals. — Nous admettrons que les écarts entre l'expérience et les relations de Van der Waals ne sont pas dus aux approximations admises dans l'établissement de ces relations. On est conduit à une relation du type de Van der Waals si on admet l'existence d'une force d'attraction entre les molécules. London, en considérant cette attraction résiduelle, calcule les valeurs de a de la formule de Van der Waals et trouve des valeurs voisines de celles obtenues à partir des équations d'état ou à partir des données critiques.

Wohl (34) a généralisé empiriquement pour les gaz simples, les résultats de London, Slater et Kirwood pour l'hydrogène et l'hélium (33).

La comparaison avec les données du « second coefficient

de viriel » lui permettent de calculer, comme nous l'avons vu plus haut, la courbe d'énergie potentielle qui montre bien un minimum. L'énergie de dissociation de la plupart des molécules est de l'ordre de quelques centaines de calories par molécule-gramme. Les molécules doubles ainsi formées entraînent un écart notable entre les valeurs de b calculées pour les faibles et fortes pressions.

Le gaz étant considéré comme formé d'un mélange d'au moins deux constituants, on ne peut lui appliquer la formule simple de Van der Waals. Pour mieux se rendre compte des variations qui peuvent prendre naissance dans le gaz lorsqu'on le comprime, on peut calculer la constante b par exemple pour chaque état du gaz. S'il y a polymérisation, le co-volume ainsi calculé qu'on peut appeler co-volume apparent, présentera des anomalies dues à la condensation.

Nous avons calculé les constantes a et b en écrivant deux équations de Van der Waals pour deux états voisins du gaz. En utilisant les valeurs voisines de p et pv , on a une équation du deuxième degré pour le calcul de b :

$$(p_1v_1^2 - p_2v_2^2)b^2 + [RT(v_1 - v_2) - p_1v_1^2 + p_2v_2^2](v_1 + v_2)b + [RT(v_2 - v_1) + (p_1v_1^2 - p_2v_2^2)]v_1v_2 = 0$$

a peut ensuite être calculé par $a = \frac{RTv_1}{v_1 - b} - p_1v_1$.

Calcul des concentrations. — Pour calculer les concentrations des molécules simples et polymérisées, nous admettons que l'équation de Van der Waals s'applique avec des constantes différentes pour chaque gaz. On aura ainsi :

$$\left(p_2 + \frac{a_2}{v_2^2}\right)(v - b_2) = N_2RT \quad (1)$$

$$\left(p_4 + \frac{a_4}{v^2}\right)(v - b_4) = N_4RT \quad (2)$$

a_2 , b_2 et a_4 , b_4 étant les constantes pour les gaz simples et le gaz polymérisé ; N_2 et N_4 les concentrations correspondantes R et T la constante des gaz et la température absolue.

La densité du mélange est déterminée par la relation $N_2 + 2N_4 = \frac{VD}{M_2}$ D étant la densité globale en g./cm³, V et M₂ le volume occupé par le mélange et la masse moléculaire du gaz simple.

Nous admettons que la loi de Dalton est vérifiée pour un mélange de gaz qui ne se combinent pas; on supposera enfin que le co-volume apparent est une somme des co-volumes des deux gaz mélangés (s'ils ne se combinent pas). On a alors $p_2 + p_4 = P$ et $N_2 b_2 + N_4 b_4 = b$.

De ces relations, on obtient finalement l'équation suivante pour déterminer la concentration N₄ du gaz polymérisé :

$$N_4^2(v-b)(v-3b_2) + N_4(b_2-b)(v-2b+2b_2) - (b_2-b)^2 = 0. \quad (3)$$

Dans ce calcul, nous avons négligé la constante a_4 ; ceci paraît légitime étant donné que les molécules polymérisées se forment avec saturation des valences résiduelles. La constante b est celle calculée précédemment. Le volume v se rapporte à la masse égale à la masse moléculaire du gaz simple.

Pour les faibles pressions, le calcul montre que les corrections introduites par les co-volumes sont tout à fait négligeables. La concentration en molécules polymérisées est relativement faible, et il est plus commode d'utiliser la relation :

$$N_4 = \frac{VD}{M_2} - \frac{v-b_2}{RT} \left(P + \frac{a_2}{v^2} \right). \quad (4)$$

Oxygène.

Le tableau VI suivant donne les valeurs des constantes apparentes a et b de Van der Waals.

La figure 19 montre la variation de b avec la pression. On voit que, en réalité, la courbe se compose de deux parties assez différentes se raccordant au voisinage du point A. Ce point particulier correspond à la concentration en molécules

simples égale à celles des molécules polymérisées, pour les pressions plus grandes, le nombre des molécules polymérisées l'emporte ; par contre, aux pressions plus faibles, ce sont les molécules simples qui sont les plus nombreuses. La for-

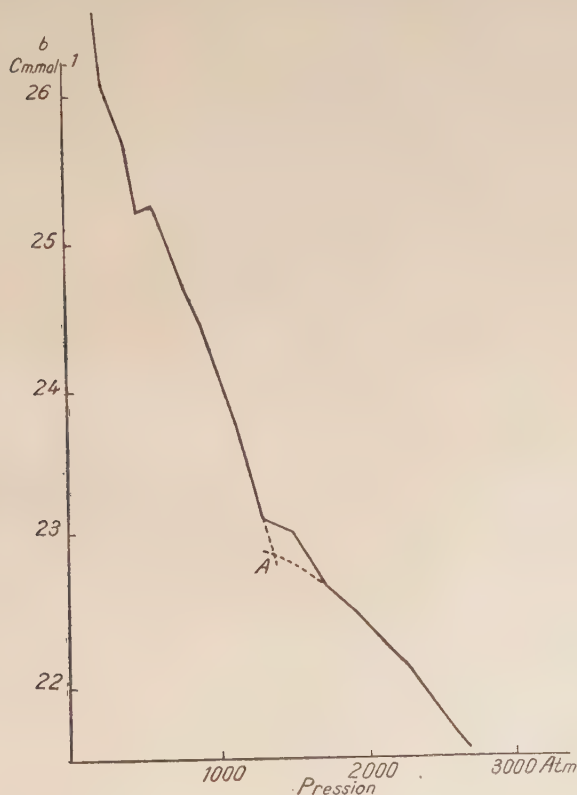


Fig. 19.

mule (3) fournit pour la pression 1350 Atm qui est celle du point A, la valeur $N_4 = 0,29$. Pour les concentrations égales $N_2 = N_4$, on aurait $N_4 = 0,33$. On voit ainsi que le point A est voisin de l'état où il y a égalité entre la concentration des molécules simples et polymérisées.

TABLEAU VI

p atm.	pv	$a \cdot 10$ atm. cm. mol. ⁻¹	b cm. mol. ⁻¹
100	0,9265	101	27
200	0,9140	97	26
300	0,9625	95	25,8
400	1,0515	91	25,2
500	1,1560	90	25,25
600	1,2690	89	25
700	1,3855	87	24,8
800	1,5030	84	24,6
900	1,6200	79	24,25
1 000	1,7355	73	23,86
1 200	1,9620	61,5	23,14
1 400	2,1798	59	23,05
1 600	2,3960	51	22,7
1 800	2,6073	47	22,54
2 000	2,8160	41,5	22,33
2 200	3,0217	35,5	22,12
2 400	3,2244	26,2	21,82
2 600	3,4229	17,2	21,55
2 800	3,6176		

Ce résultat est en accord satisfaisant avec les valeurs obtenues à partir des coefficients d'absorption des bandes de la molécule $(O_2)_2$. Ainsi, pour la bande $4\,780\,\text{\AA}$, si on extrapole vers les fortes pressions les valeurs de Salow et Steiner relatives à la pression de $120\,\text{kg. cm}^2$, en admettant que le coefficient d'absorption varie comme le carré de la pression, on

obtient pour N_4 la valeur 0,3. La concentration en molécules $(O_2)_2$ pour l'oxygène liquide était prise égale à 40 o/o en poids, en accord avec les données de Guillien et Lewis (10) (27).

Concentration en molécules polymérisées à la pression atmosphérique. — M. Duclaux a calculé la concentration des molécules $(O_2)_2$ à la pression atmosphérique en admettant la loi d'action de masse. La valeur de $2N_4/N$ où N est la concentration moléculaire totale est trouvée égale à 0,0044 (39). Cette valeur est trop grande par suite de l'approximation admise dans les équations d'état où les forces d'attraction moléculaire sont négligées. Un meilleur accord peut être obtenu si on ne néglige pas cette attraction, au moins pour les molécules simples. La formule (4) fournit la valeur $2N_4/N \neq 2 \cdot 10^{-4}$. La constante b a été prise égale à 46 cm.mol. $^{-1}$. Pour a , nous avons admis la valeur théorique moyenne de London : $a = 120,8 \cdot 10^4$ atm./cm./mol. $^{-1}$. En général c'est la valeur de a de Slater et Kirwood qui s'accorde le mieux avec les valeurs obtenues par l'étude du « second coefficient de viriel » ; il y a exception pour l'oxygène pour lequel la relation de London donne un bien meilleur accord (voir K. Wohl. *Zeitschr. f. phys. Chemie*, 14 (1931), 37, tableau 9). Les valeurs de la teneur en $(O_2)_2$ obtenues à partir des mesures des coefficients d'absorption de l'oxygène liquide et gazeux sous les pressions de 1 à 10 kg./cm 2 fournissent pour les bandes 5 780 Å et 4 780 Å, les valeurs $2N_4/N = 1,8$ et $2,3 \cdot 10^{-4}$ (40). L'accord semble satisfaisant. Il faut toutefois remarquer que les valeurs du rapport $2N_4/N$ sont voisines de la précision avec laquelle on connaît R par exemple. Il est donc illusoire de rechercher de la précision pour les faibles pressions. Seul l'ordre de grandeur de la teneur en molécules polymérisées se vérifie de façon satisfaisante.

Azote.

Pour voir si les résultats obtenus pour l'oxygène résultent de la particularité de la molécule O_2 qui présente un caractère de non-saturation, nous avons fait un calcul analogue

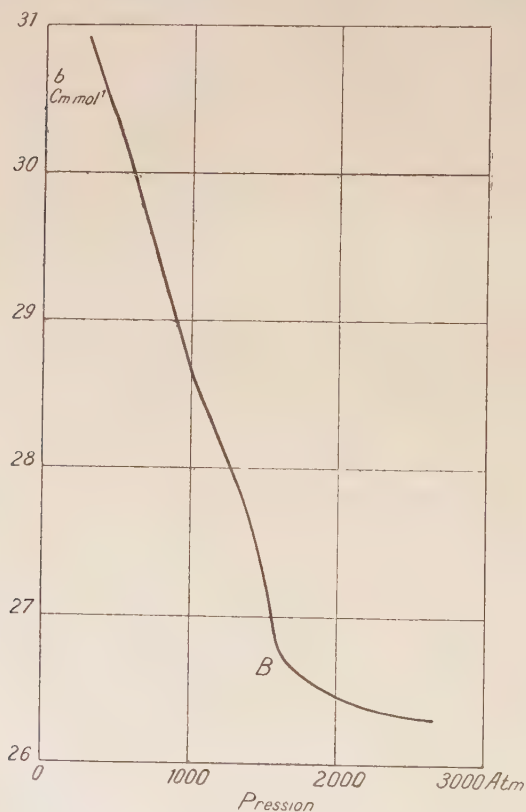


Fig. 20.

des constantes a et b dans le cas de l'azote. Le tableau VII donne les valeurs obtenues. La figure 20 montre pour l'azote un passage rapide d'une forme à une autre. Le point singu-

TABLEAU VII. — Valeurs de a et b de la formule de Van der Waals calculées des données expérimentales d'Amagat.

p atm.	pv	$a \times 10$ atm. cm. mol. ⁻¹	b cm. mol. ⁻¹
100	0,9910	78,1	29,9
200	1,0390	83,7	31,3
300	1,1360	81,6	30,9
400	1,2570	80,6	30,6
500	1,3900	76,1	30,4
600	1,5260	71,8	29,8
700	1,6625	73,5	30,0
800	1,8016	63,5	29,2
900	1,9368	57,6	28,8
1 000	2,0700	58,6	28,9
1 100	2,20385	51,3	28,5
1 200	2,3352	48,4	28,2
1 300	2,46545	43,5	28,0
1 400	2,5942	34,6	27,6
1 500	2,72025	32,3	27,5
1 600	2,8456	16,4	26,8
1 700	2,9665	12,0	26,6
1 800	3,0861	20,0	26,9
1 900	3,20815	8,9	26,4
2 000	3,3270	9,6	26,5
2 100	3,4461	4,4	26,3
2 200	3,5640	6,2	26,4
2 300	3,6823	5,5	26,4
2 400	3,8004	13	26,6
2 500	3,9200	3,5	26,3
2 600	4,0378	1,9	26,3
2 700	4,1553		

lier B obtenu par extrapolation des parties extrêmes de la courbe continue relative aux variations de b se trouve au voisinage de 1 650 kg. A cette pression la formule (3) fournit la valeur $N_4 = 0,38$ pour la concentration en molécules polymérisées. Ici encore, on a approximativement $N_2 = N_4$ c'est-à-dire que le point B se trouve au voisinage de l'état où la concentration en molécules polymérisées est voisine de la concentration simple.

Van Laar a trouvé empiriquement que la formule de Van

der Waals s'applique approximativement, si on admet que a et b varient avec le volume (41). Au lieu de calculer la tangente en chaque point de l'équation d'état comme nous l'avons fait, on peut évidemment admettre une des formules empiriques donnant la variation des constantes de Van der Waals. Rien ne sera changé dans notre raisonnement. Le point extrapolé ci-dessus se trouvera au voisinage du volume pour lequel $\frac{d^2b}{dv^2} = 0$, c'est-à-dire où les variations de a et de b sont les plus fortes.

Pour l'azote, on n'a pas trouvé de bandes d'absorption relatives à la molécule polymérisée. On peut utiliser le point particulier ci-dessus pour déterminer la constante de la loi d'action de masse. Il est évident que cette détermination comporte quelque incertitude, par suite de la méthode elle-même. Cette constante permet ensuite de calculer les concentrations N_2 et N_4 des molécules simples et polymérisées à chaque pression. Les relations simples de Van der Waals trouveraient donc une meilleure vérification expérimentale si on considérait le gaz comme un mélange de deux gaz ayant des covolumes et des forces moléculaires différentes. Les deux gaz sont en équilibre, et leurs concentrations varient avec la pression (la polymérisation augmentant avec la pression).

CHAPITRE V

Analogie des spectres de l'ozone et de l'oxygène,

Dans la région spectrale comprise entre 2 200 et 3 000 Å il y a, comme on le sait, superposition de trois systèmes de bandes d'absorption. Ce sont : la bande de Hartley de l'ozone, la bande interdite de Herzberg et le système de bandes triples de l'oxygène comprimé. Il est à remarquer que les bandes ci-dessus ont certainement ceci de commun qu'elles appartiennent aux polymères de l'atome d'oxygène, c'est-à-dire aux molécules O_2 , O_3 , et $(O_2)_2$. L'énergie relative aux passages électroniques étant bien plus importante, en général, que l'énergie de vibration et de rotation, on est tenté de croire que dans les trois cas on a affaire au même passage électronique. Dans le cas de la molécule $(O_2)_2$ la liaison entre les deux molécules est très faible. Les bandes étant situées entre 30 000 et 40 000 cm^{-1} elles ne peuvent correspondre à la molécule $(O_2)_2$. D'autre part, la limite des bandes pour O_2 et $(O_2)_2$ correspondent à l'énergie de dissociation de la molécule O_2 en deux atomes O^3P . On est conduit à admettre que, dans les trois cas, on a des passages électroniques relatifs à des groupes de deux atomes. Nous reviendrons dans le paragraphe suivant sur cette question.

En ce qui concerne les bandes des molécules O_2 et $(O_2)_2$, il ne semble pas y avoir de difficultés importantes. L'énergie de liaison de deux molécules O_2 dans la molécule $(O_2)_2$ est trop faible pour perturber notablement la position des bandes. On a seulement un élargissement et un changement de structure. Par contre, en ce qui concerne l'ozone, il y a

une difficulté à admettre cette interprétation. En effet, tout d'abord, l'énergie de dissociation de l'atome lié le plus faiblement est encore sensible, puisque de l'ordre de 24 K.cal. De ce fait, ce système montre une grande complexité de structure par rapport à l'oxygène.

Passages électroniques dans le spectre de l'ozone. — London et Eyring (42) ont montré que pour les molécules triatomiques symétriques, le potentiel dû à l'énergie de valence du système est une fonction linéaire de l'énergie des trois molécules formées lorsqu'on sépare un atome de la molécule triatomique. Pour l'ozone les trois systèmes isolés qu'on peut ainsi former, sont trois molécules d'oxygène. Cette méthode est analogue à celle employée par Ellis et Kneser pour interpréter le spectre d'absorption de la molécule $(O_2)_2$ à l'aide des fréquences électroniques de la molécule O_2 (g). Ainsi, les spectres des molécules O_2 et $(O_2)_2$ s'expriment par les passages $(m+n)^3\Sigma \rightarrow n^1\Sigma + m^1\Delta$ où $m+n=1$ dans le cas de la molécule O_2 et $m+n=2$ dans le cas de la molécule $(O_2)_2$, m et n étant des nombres entiers. Il est possible de généraliser cette méthode pour interpréter le spectre de la molécule O_3 .

La molécule de l'ozone présentant une symétrie de triangle isocèle, on doit s'attendre à ce que les états d'énergie relatifs aux couples de molécules sur les côtés du triangle soient les mêmes. L'énergie relative au couple de la base du triangle sera la même ou non. Les niveaux supérieurs possibles de la molécule O_3 seraient représentés par les combinaisons indiquées dans le tableau VIII, le niveau inférieur étant toujours $3 \times {}^3\Sigma$.

Bandes prédites et bandes données par l'expérience. —

1° *Bandes de Hartley.* — Le niveau supérieur relatif à cette bande est $3 \times {}^1\Sigma, \nu_e$ coïncide avec le maximum de la bande. Cette bande ressemble à celles des molécules de Van der

Waals. La distance entre le maximum et la limite de cette bande vers les courtes longueurs d'onde est égale à l'énergie de dissociation de O_3 en $O_2 + O$. D'après notre tableau il doit se superposer à la bande de Hartley une autre bande de niveau supérieur $2 \times {}^1\Sigma + {}^1\Delta$ dont le ν_e correspondrait à $2934 \text{ \AA}$.

2° Bandes de Huggins. — Ici, on a une bande dont le niveau supérieur est $2 \times {}^1\Delta + {}^1\Sigma, \nu_e$ correspond à la limite du côté des grandes longueurs d'onde ($3456 \text{ \AA}$). Cette bande se prolonge vers les courtes longueurs d'onde et se superpose à la bande de Hartley. La limite de cette bande semble être indiquée par un abaissement du coefficient d'absorption de la bande de Hartley vers $2400 \text{ \AA}$. Cette longueur d'onde correspond à une énergie voisine de l'énergie de dissociation de la molécule O_2 en deux atomes O^3P . D'après notre tableau, il doit se superposer à la bande de Huggins deux bandes correspondant à des niveaux supérieurs :

$$3 \times {}^1\Delta (\nu_e = 23\,790 \text{ cm}^{-1}, \lambda = 4\,202 \text{ \AA})$$

et :

$$2 {}^1\Sigma + {}^3\Sigma (\nu_e = 26\,144 \text{ cm}^{-1}, \lambda = 3\,824 \text{ \AA}).$$

Cette dernière bande pourrait être celle trouvée par Chalonge et Mme Lefebvre (43). L'effet de température trouvé par Vassy pourrait être le résultat de la complexité de la bande de Huggins (44).

3° Bandes de Chappuis. — Cette bande se montre complexe et provient du passage à des niveaux supérieurs :

$$2 \times {}^1\Sigma + {}^1\Delta (\nu_e = 18\,214 \text{ cm}^{-1}, \lambda = 5\,489 \text{ \AA})$$

et :

$$2 \times {}^1\Delta + {}^3\Sigma (\nu_e = 15\,860 \text{ cm}^{-1}, \lambda = 6\,304 \text{ \AA}).$$

Les positions des minima dans la bande de Chappuis permettent de mettre en évidence les fréquences de vibration

de la molécule O_3 déduites de l'étude du spectre infra-rouge de l'ozone.

4^o *Bande infra-rouge*. — La bande $3,59 \mu$ correspond à un niveau supérieur $2^1\Delta - ^1\Sigma$. Les mesures de Hettner, Pohlman et Schumacher (45), ont fourni la longueur d'onde $3,57 \mu$. Cette bande semble donc être également une bande électronique.

L'analogie de structure trouvée entre le spectre de l'ozone et celui de l'oxygène (46) s'expliquerait donc tout naturellement, les niveaux supérieurs de la molécule O_2 , O_3 , et $(O_2)_2$ étant une combinaison des mêmes niveaux $^1\Sigma$ et $^1\Delta$.

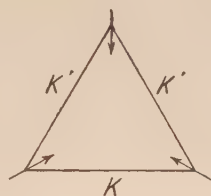
TABLEAU VIII

Passage	ν_e calculé	λ calc.	λ obs.
$3^3\Sigma \rightarrow 2^3\Sigma + ^1\Delta$ $2^3\Sigma + ^1\Sigma$	7 930 cm^{-1} 13 072	12 610 Å 7 650	Superposée à la bande de l'oxygène (O_2).
$2^1\Sigma + ^3\Sigma$	26 144	3 824	
$2^1\Sigma + ^1\Sigma$	39 216	2 549	Bande de Hartley, max. 2 553.
$2^1\Sigma + ^1\Delta$	34 074	2 934	Superposée à la bande de Hartley.
$2^1\Delta + ^3\Sigma$	15 860	6 305	Bande de Chappuis, limite grandes λ .
$2^1\Delta + ^1\Sigma$	28 932	3 455	Bande de Huggins, limite grandes λ .
$2^1\Delta + ^1\Delta$	23 790	4 202	Prédite, mais inconnue (?)
$2^1\Sigma - ^1\Delta$	18 214	5 489	Bande Chappuis, limite d'une bande secondaire.
$2^1\Delta - ^1\Sigma$	2 788	$3,59 \mu$	Bande infra-rouge $3,57 \mu$ de Hettner, Pohlman et Schumacher.

Fréquences de vibration moléculaire. — En l'absence des données suffisantes sur la nature des forces de liaison on peut se proposer de rechercher des fréquences de vibration propres pour les différentes formes polymérisées.

Les fréquences propres de l'ozone ont été fort discutées et

ne sont pas déterminées avec toute la certitude désirable. Les mesures de bandes d'absorption faites par Gerhard (47) l'ont conduit à des fréquences fondamentales 528, 1033, 1355 cm^{-1} . Ces fréquences ont été contestées par Hettner, Pohlman et Schumacher (45). A partir de mesures effectuées jusqu'à 27 μ , ces auteurs concluent à l'existence de fréquences fondamentales 910, 1037, 2105 cm^{-1} . Plus récemment Sutherland et Penney (49) ont proposé une interprétation un peu différente, en se basant sur les mesures des raies de Fraunhofer dans la région 9,6 μ faites par Adel, Slipher et Fouts (50). Les fréquences fondamentales qui doivent être adoptées suivant les considérations de Sutherland et Penney sont 710, 1037 et 1740 cm^{-1} . La fréquence de vibration la plus basse, soit 710 cm^{-1} , ne semble guère contestée. C'est cette fréquence que nous allons discuter. Elle correspond au schéma ci-contre.



Dans l'hypothèse de l'existence d'une force centrale (qui n'est d'ailleurs qu'une approximation).

On a la relation :

$$\delta V = 1/2[k'(\delta r_{12})^2 + k''(\delta r_{23})^2 + k(\delta r_{31})^2]$$

où V est le potentiel du champ. Ici $k' = k''$. Hettner, Pohlman et Schumacher trouvent $k/k' = 5,3$, ce qui est en bon accord avec l'existence d'une liaison plus faible pour l'atome du sommet. Il faut remarquer que l'hypothèse de forces centrales n'est pas tout à fait compatible avec la théorie de London. Dans cette dernière le potentiel est dû surtout aux forces de liaison de valence. Dans le cas général les forces de valence ne sont pas nulles. Seul dans certains cas particuliers, comme le cas d'une molécule triatomique ayant ses atomes aux sommets d'un triangle équilatéral, le potentiel dû aux forces de valence s'annule. Le schéma ci-dessus ne

doit être considéré que comme une solution grossière et provisoire en attendant la solution complète des calculs inextricables dans le cas des molécules polyatomiques.

Nous avons recherché, dans le cas du système de bandes triples, s'il était possible de retrouver la fréquence 710 cm.^{-1} qui correspond, en première approximation, à la vibration de deux atomes d'oxygène dans la molécule d'ozone, l'atome placé au sommet du triangle étant faiblement lié aux deux autres.

La formule (2) du tableau IX représente l'ensemble des bandes triples mesurées par nous. Le tableau indique la précision avec laquelle se fait la vérification pour les bandes centrales. Dans les première et deuxième colonnes sont portés les longueurs d'onde et les fréquences de l'auteur, dans la troisième colonne sont portés les fréquences obtenues par Finkelburg et Steiner. Dans la huitième colonne on a porté les valeurs calculées à partir de la formule (2) avec les valeurs de m indiquées dans la neuvième colonne. Dans la dixième colonne, nous avons porté les écarts entre les fréquences calculées et mesurées. Nous avons laissé de côté les mesures des extrémités du système à cause de la mauvaise précision avec laquelle ces bandes sont connues. En effet, vers les grandes fréquences, ces bandes se confondent avec celle de Herzberg, par contre, vers les faibles fréquences, elles deviennent trop faibles pour être mesurées avec quelque précision. L'accord est médiocre. Il faut toutefois se souvenir que ces bandes sont très larges et se prêtent mal aux mesures. L'écart n'est pas systématique. La fréquence 721 cm.^{-1} mise ainsi en évidence se rapproche de la fréquence la plus basse de la molécule O_3 .

Jakowlewa et Kondratjew (51) ont cherché à représenter la bande Huggins par la relation :

$$\nu = 29\,383 + 335,5 \nu'_1 - 7,5 \nu_1^2 + 59 \nu'_2 - 433 \nu'_4.$$

Ici, on a deux fréquences 335 et 433 cm.^{-1} . Ces fréquences

TABLEAU IX

λ auteur	ν_1 auteur en cm^{-1}	ν_2 fin. et St. en cm^{-1}	ν_3 for- mule (1)	m_1	m_2	$ \nu_1 - \nu_3 $	ν_4 formule (2) en cm^{-1}	m	$ \nu_1 - \nu_4 $ en cm^{-1}
$2\ 456,5$	$40\ 606$	$40\ 688$	$40\ 713$	9	10	17			
$2\ 465,1$	$40\ 554$	$40\ 556$	$40\ 561$	11	6	7	$40\ 552$	10	2
$2\ 472,5$	$40\ 433$	$40\ 424$	$40\ 449$	9	9	16			
$2\ 482$	$40\ 278$	$40\ 294$	$40\ 282$	7	11	4			
$2\ 488,7$	$40\ 169$	$40\ 165$	$40\ 192$	9	8	23	$40\ 164$	9	5
$2\ 497,4$	$40\ 030$	$40\ 036$	$40\ 028$	7	10	2			
$2\ 510$	$39\ 821$	$39\ 829$	$39\ 856$	8	8	35			
$2\ 517$	$39\ 718$	$39\ 702$	$39\ 702$	10	5	16	$39\ 704$	8	14
$2\ 525,4$	$39\ 596$	$39\ 592$	$39\ 589$	8	7	7			
$2\ 537$	$39\ 305$	$39\ 312$	$39\ 318$	8	6	13			
$2\ 553,5$	$39\ 150$	$39\ 158$	$39\ 146$	6	8	4	$39\ 179$	7	29
$2\ 559,9$	$39\ 052$	$39\ 036$	$39\ 042$	8	5	10			
$2\ 582,4$	$38\ 712$	$38\ 703$	$38\ 693$	7	5	19			
$2\ 590,3$	$38\ 594$	$38\ 584$	$38\ 608$	6	6	14	$38\ 600$	6	6
$2\ 598,8$	$38\ 468$	$38\ 450$	$38\ 423$	7	4	45			
$2\ 626$	$38\ 068$	$38\ 084$	$38\ 052$	6	4	16			
$2\ 632,7$	$37\ 973$	$37\ 983$	$37\ 960$	5	5	13	$37\ 974$	5	1
$2\ 642,7$	$37\ 829$	$37\ 839$	$37\ 850$	4	6	21			
$2\ 671,6$	$37\ 420$	$37\ 414$	$37\ 395$	5	3	25			
$2\ 679,3$	$37\ 312$	$37\ 330$	$37\ 294$	4	4	18	$37\ 310$	4	2
$2\ 689,8$	$37\ 166$	$37\ 164$	$37\ 177$	3	5	11			
$2\ 720,7$	$36\ 744$	$36\ 740$	$36\ 762$	2	5	18			
$2\ 729,9$	$36\ 621$	$36\ 619$	$36\ 612$	3	3	9	$36\ 619$	3	2
$2\ 739,8$	$36\ 488$	$36\ 486$	$36\ 488$	2	4	0			
$2\ 769,1$	$36\ 022$	$36\ 025$	$36\ 030$	3	1	8			
$2\ 783,9$	$35\ 910$	$35\ 909$	$35\ 914$	2	2	4	$35\ 907$	2	3
$2\ 795$	$35\ 768$	$35\ 755$	$35\ 781$	1	3	13			
$\nu = 34\ 467 + 440\ m_1 - 6,1\ m^2 + 300\ m_1^2 - 2,2\ m_2^2$									(1)
$\nu = 34\ 462 + 721,5\ m + 3,6\ m^2 - 1,485\ m^3$									(2)

n'existent pas explicitement dans les Landes infrarouges de l'ozone (48). Toutefois, l'existence de fréquences irréelles n'est pas théoriquement interdite. On remarque que la somme de ces deux fréquences est égale à $768\ \text{cm}^{-1}$ qui s'écarte sensiblement de la fréquence fondamentale $710\ \text{cm}^{-1}$.

On peut représenter les bandes triples par une formule analogue. L'équation (1) du tableau fait ressortir les fréquences 440 et 300 cm.^{-1} comme fréquences irréelles. Leur somme est voisine de celle obtenue pour la bande de Huggins. Les colonnes 5, 6 et 7 du tableau montrent avec quelle précision la vérification a été faite.

Pour conclure, on peut remarquer que les formules de ce genre peuvent être mises sur pied sans qu'on puisse le plus souvent lever quelque incertitude quant au choix des constantes. On ne doit pas attacher à cet accord une trop grande importance.

Interprétation de la bande de Hartley. — La bande de Hartley est pratiquement une bande continue moléculaire.

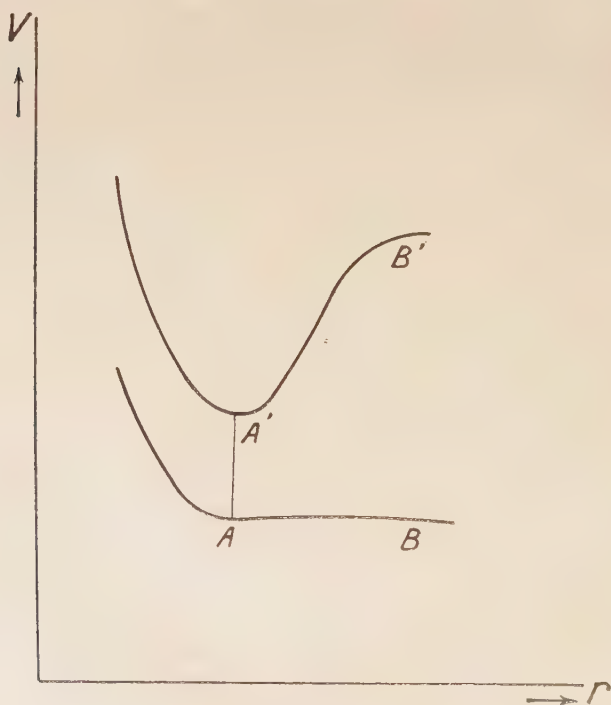


Fig. 21.

A la largeur et l'intensité près, elle ressemble aux bandes non résolubles des molécules de Van der Waals. Comme les bandes de l'oxygène comprimé, elles sont dégradées vers l'ultra-violet. Pour les bandes de ce genre de molécules les passages ne sont pas quantifiés par suite de la faiblesse de l'énergie de liaison. La bande de Hartley serait due au passage d'un état dont la variation de potentiel est représentée sur le graphique (fig. 21) par la courbe I, à un autre état

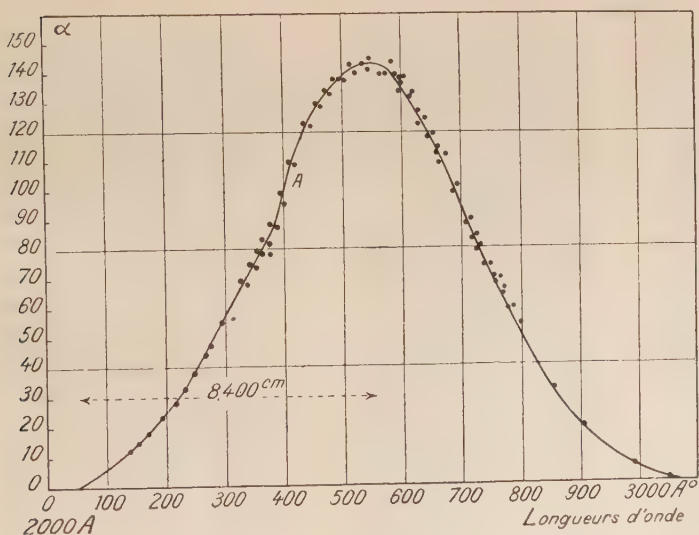


Fig. 22.

représenté par la courbe II. Le graphique représente la variation du potentiel (ordonnées) en fonction de la hauteur r du triangle isocèle. La courbe d'énergie du niveau inférieur est très aplatie. Ceci résulte de l'instabilité de la molécule O_3 et s'accorde avec sa décomposition spontanée. L'énergie de dissociation résulte donc surtout du minimum de la courbe d'énergie potentielle du niveau supérieur.

On ne connaît pas ces courbes d'énergie potentielle. On peut néanmoins voir que la disposition de la figure 21 est

probablement correcte. Le maximum de l'intensité de la bande correspond sur la figure au passage AA'; le passage BB' est la limite vers les courtes longueurs d'onde; CC' étant par contre du côté des grandes longueurs d'onde. On voit tout de suite que si le côté ultra-violet de la bande est assez nettement limité (sauf s'il apparaît une autre bande), le côté de la bande situé vers les grandes longueurs d'onde ne sera pas nettement limité. On peut se demander si ce n'est pas une des causes du prolongement de la bande de Hartley en celle de Huggins. Une autre conséquence aisément vérifiable, résulte de la disposition des deux courbes de potentiel. On voit que l'énergie de dissociation du niveau supérieur est donnée par la différence de fréquence entre le maximum de la bande (AA') et sa limite vers les courtes longueurs d'onde (BB').

Le graphique (fig. 22) représente les coefficients d'absorption de la bande de Herzberg mesurés par Ny Tsi-Zé et Choong Shin-Piaw. La limite vers les courtes longueurs d'onde (limite légèrement extrapolée) se trouve au voisinage de $2\,100\text{ \AA}$, le maximum étant voisin de $2\,550\text{ \AA}$. L'énergie correspondant à cette différence de fréquences soit $8\,400\text{ cm.}^{-1}$ correspond à 23,9 Kcal. Cette énergie est très voisine de l'énergie de dissociation de la molécule d'ozone en une molécule d'oxygène et un atome d'oxygène.

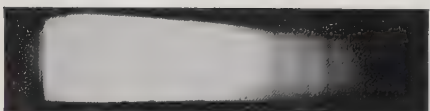
En terminant je tiens à témoigner ici à tous ceux qui m'ont soutenu et aidé dans ce travail, professeurs, camarades, personnel, toute ma reconnaissance.

Je dois remercier tout particulièrement M. J. Dufay qui m'a toujours guidé et soutenu si affectueusement, M. G. Déjardin dont l'aide matérielle m'a si souvent été utile, M. Darmois qui m'a réservé un accueil si bienveillant dans son laboratoire.

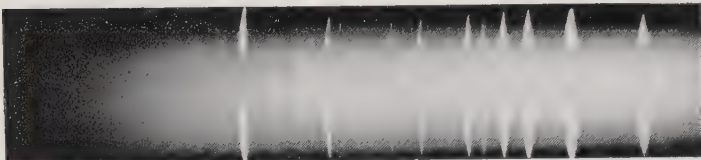
Je tiens à exprimer aussi toute ma reconnaissance à la Caisse des Sciences qui m'a permis de me consacrer entièrement à ce travail.



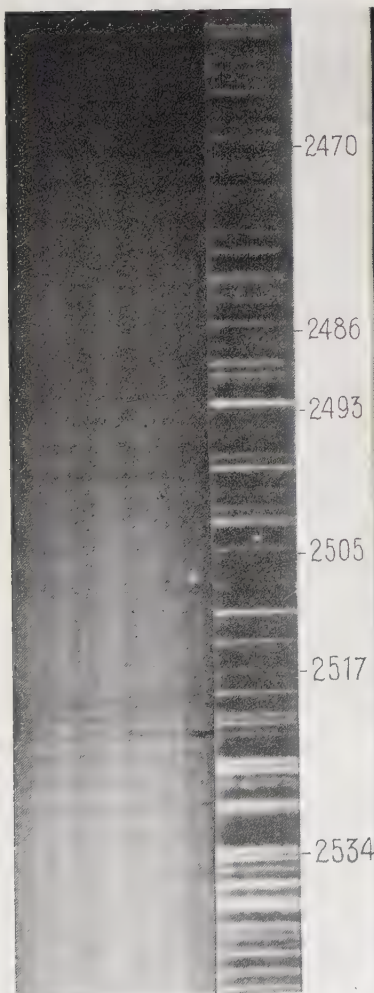
a



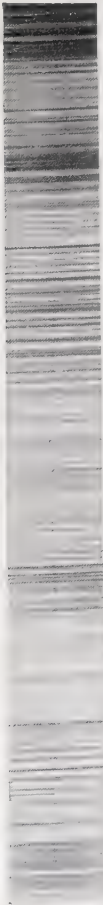
b



c



d



e

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. JANSSEN. — *C. R.*, **101** (1885), 649; *C. R.*, **102** (1886), 1352; **106** (1888), 1118. Mémoires posthumes.
2. J. JANSSEN. — *Report of the British Association for the advancement of Sciences*. 58th Meeting.
3. *Annalen der Phys. u. Chemie.*, **33** (1888), 570.
4. SALOW et STEINER. — *Zeitschr. f. Physik*, **99** (1936), 137.
5. M. EGOROFF. — *C. R.*, **101** (1885), 1143.
6. G. D. LIVEING et J. DEWAR. — *Phil. Mag.*, **26** (1888), 287; **34** (1892), 205.
7. SHAVER. — *Tran. Roy. Soc. Canada*, Section III, **15** (1921), 7.
8. J. C. MAC LENNAN, H. D. SMITH et J. O. WILHELM. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, **24** (1930), 65.
9. I. W. ELLIS et H. O. KNESER. — *Zeitschr. f. Physik*, **86** (1933), 583.
10. R. GUILLIEN. — *Thèse Paris*, (1937), Masson et Cie.
11. G. HERZBERG. — *Die Naturwissenschaften*, **19** (1932), 577.
12. W. FINKELNBURG et W. STEINER. — *Zeitschr. f. Physik*, **79** (1932), 69.
13. G. RIBAUD. — *Traité de Pyrométrie optique*. Paris (1931).
14. A. COUDER. — *C. R.*, **197** (1933), 1199.
15. CHALONGE et VASSY. — *Revue d'Optique*, **13** (1934), 113.
16. J. F. THOVERT. — *Bull. de la Soc. franc. de Physique* (1932), 1238.
17. *Report of the British Assoc. for the Advancement of Science*, 58th Meeting.
18. CHALONGE et VASSY. — *Revue d'Optique*, **13** (1934), 120.
19. M. CH. FABRY et BUISSON. — *Journal de Physique* (5), **3** (1913), 196.
20. M. CH. FABRY et BUISSON. — *C. R.*, **192** (1931), 457.
21. M. BUISSON, JOUSSERAN et ROUARD. — *C. R.*, **190** (1930), 808.
22. SALOW et STEINER. — *Nature*, **134** (1934), 463.
23. I. W. ELLIS et H. O. KNESER. — *Physic. Rev.*, **44** (1933), 420; *Zeitschr. f. Physik*, **86** (1933), 583.
24. G. HERZBERG. — *Nature*, **133** (1934), 759.
25. R. GUILLIEN. — *L. c.*, 15.
26. MULLIKEN. — *Phys. Rev.*, **32** (1928), 213; E. HÜCKEL. *Zeitschr. f. Physik*, **60** (1930), 442.
27. G. N. LEWIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 2027.

28. W. FINKELNBURG — *Zeitschr. f. Physik*, **90** (1934), 1.
 29. R. TOLMAN. — *Statistical mechanics*. New York (1927).
 30. KEESOM. — *Phys. Zeitschr.*, **22** (1921), 129, 643; **23** (1922), 225.
 31. FALKENHAGEN. — *Phys. Zeitschr.*, **23** (1922), 87; ZWICKY. *Phys. Zeitschr.*, **22** (1921), 449; DEBYE. *Phys. Zeitschr.*, **21** (1920), 178.
 32. F. LONDON. — *Zeitschr. f. Physik*, **63** (1930), 245.
 33. SLATER et KIRWOOD. — *Phys. Rev.* (2), **37** (1931), 682.
 34. K. WOHL. — *Zeitschr. f. phys. Chemie*, **14** (1931), 36.
 35. HEITLER et LONDON. — *Zeitschr. f. Physik*, **44** (1927), 455; SUIGURA. *Zeitschr. f. Physik*, **45** (1927), 484.
 36. E. BLOCH. — *Théorie cinétique des gaz*. Coll. Armand Colin.
 37. K. WOHL. — *Zeitschr. f. phys. Chemie* (B), **2** (1929), 77; **133** (1928), 305.
 38. BRIEGLEB. — *Zeitschr. f. phys. Chemie* (B), **23** (1933), 105.
 39. J. DUCLAUX. — *Journal de Physique* (7), **8** (1927), 337.
 40. L. HERMAN et R. HERMAN. — *C. R.*, **202** (1936), 2064.
 41. VAN DER LAAR. — *Die Zustandgleichungen*. Leipzig (1924).
 42. F. LONDON. — *Zeitschr. f. Physik*, **50** (1928), 28; EYRING et POLANYI. *Zeitschr. f. physik. Chemie* (B), **12** (1931), 297.
 43. CHALONGE et MME LEFEBVRE. — *C. R.*, **197** (1933), 444.
 44. VASSY. — *Thèse Paris* (1937).
 45. HETTNER, POHLMAN et SCHUMACHER. — *Zeitschr. f. Physik*, **91** (1934), 372.
 46. J. DUFAY. — *C. R.*, **188** (1929), 162.
 47. SHERMAN L. GERHARD. — *Phys. Rev.*, **42** (1932), 622.
 48. M. SUTHERLAND et G. PENNEY. — *Proc. Roy. Soc.*, **156** (1936), 678.
 49. A. ADEL, V. M. SLIPHER et OMER FOUTS. — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 288.
 50. A. JAKOWLEWA, V. KONDRATJEW. — *Phys. Zeitschr. der Sowjet*, **1** (1932), 471.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La réfraction moléculaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Novembre 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

